

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2008

BC.PAVEL PETERA

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

Studijní program N2301T - Strojírenství

Materiály a technologie
zaměřením tváření kovů a plastů

Katedra strojírenské technologie
Oddělení tváření kovů a plastů

Studie vlastností biopolymeru HL 103 v souvislosti s fyzikálním stárnutím

Study of properties of biopolymer HL 103 in context of physical degradation

Bc. Pavel Petera

KSP – TP - 809

Vedoucí diplomové práce: Ing. Luboš Běhálek - *TU v Liberci*

Konzultant diplomové práce: Ing. Jiří Bobek- *TU v Liberci*

Rozsah práce a příloh:

Počet stran	83
Počet tabulek	32
Počet příloh	0
Počet obrázků	67

Datum: 23.5.2008

ANOTACE

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta strojní

Katedra strojírenské technologie
Oddělení tváření kovů a plastů

Studijní program: N2301T – Strojírenství
Posluchač : Bc. Pavel Petera
Téma práce: Studie vlastností biopolymeru HL 103
v souvislosti s fyzikálním stárnutím

Study of properties of biopolymer HL 103 in
context of physical degradation

Číslo DP: KSP-TP - 809
Vedoucí diplomové práce: Ing. Luboš Běhálek - *TU v Liberci*
Konzultant diplomové práce: Ing. Jiří Bobek- *TU v Liberci*

Abstrakt:

Tato diplomová práce se zabývá charakteristikou a možnostmi využití biopolymerů a jejich srovnání s běžným polyethylenem.

Na základě experimentálních měření prováděných na biopolymeru PSM HL 103 a konvenčního plastu PE Liten BB 29 bylo provedeno vyhodnocení závislosti jejich vlastností na čase.

Abstract:

In this thesis is mentioned characteristics and possibilities of use biopolymers in praxis and comparison with conventional polyethylen.

On the base of experimental measuring of the biopolymer PSM HL 103 and conventional polyethylen Liten BB 29 was formed relations of their properties on time.

Místopřísežné prohlášení:

Místopřísežně prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury.

V Liberci, 23. května 2008

.....

Bc. Pavel Petera
Rumunská 1452/6
250 88 Čelákovice

Děkuji svému vedoucímu diplomové práce Ing. Lubošovi Běhálkovi za odborné vedení diplomové práce, poskytování rad a informačních pokladů.

Dále děkuji svému konzultantovi Ing. Jiřímu Bobkovi za poskytování konzultací, odborných podkladů a systematické vedení při zpracovávání diplomové práce.

OBSAH

1	Úvod	10
2	Teoretická část	13
2.1	Bioplasty	13
2.1.1	Základní charakteristika	13
2.1.2	Biodegradibilní polymerní materiály	16
2.1.2.1	Aerobní biodegradace	17
2.1.2.2	Anaerobní biodegradace	20
2.1.3	Nejběžnější druhy biopolymerů	20
2.1.3.1	Biopolymery na bázi škrobu	20
2.1.3.2	PLA	25
2.1.3.3	PHA	29
2.1.3.4	Ostatní biopolymery	31
2.1.4	Vliv na životní prostředí a vhodnost biodegradace	34
2.2	Polyethylen	35
2.2.1	Základní charakteristika	35
2.2.2	Výroba PE	38
2.2.3	Nadmolekulární struktura	41
2.2.4	Vlastnosti a použití	42
3	Experimentální část	43
3.1	Zhotovení zkušebních těles	43
3.1.1	Zhotovení zkušebních těles z biopolymeru	43
3.1.2	Zhotovení zkušebních těles z PE	45
3.2	Hodnocení vlastností jednotlivých polymerů	46
3.2.1	Stanovení tahových vlastností	47
3.2.2	Stanovení ohybových vlastností	49
3.2.3	Stanovení rázových vlastností	51
3.2.4	Stanovení tvrdosti	54
3.2.5	Stanovení reologických (tokových) vlastností	56
3.2.6	Stanovení teploty měknutí podle Vicata	58
3.2.7	DMA analýza	60
3.2.8	DSC analýza	63
3.2.9	Studium nadmolekulární struktury polarizační mikroskopií	66

4	Vyhodnocení a diskuse výsledků	68
4.1	Vyhodnocení tahových vlastností	68
4.2	Vyhodnocení ohybových vlastností	69
4.3	Vyhodnocení rázových vlastností	70
4.4	Vyhodnocení tvrdosti	71
4.5	Vyhodnocení reologických (tokových) vlastností	72
4.6	Vyhodnocení teploty měknutí podle Vicata	73
4.7	Vyhodnocení DMA	73
4.8	Vyhodnocení DSC	74
4.9	Vyhodnocení polarizační mikroskopie	77
5	Závěr	80
6	Seznam literatury	81

Seznam použitých zkratk a symbolů

σ_B	Napětí v tahu při přetržení [MPa]
σ_{fM}	Pevnost v ohybu [MPa]
σ_m	Pevnost v tahu [MPa]
σ_y	Mez kluzu v tahu [MPa]
$\sigma_{0,05}$	Napětí při deformaci $\epsilon_{0,05}$ [MPa]
$\sigma_{0,25}$	Napětí při deformaci $\epsilon_{0,25}$ [MPa]
ϵ_m	poměrné prodloužení na mezi pevnosti v tahu [%]
ϵ_y	poměrné prodloužení na mezi kluzu v tahu [%]
$\epsilon_{0,05}$	Hodnota deformace 0,05 %
$\epsilon_{0,25}$	Hodnota deformace 0,25 %
E_D	Dynamický modul pružnosti v tahu [MPa]
E_F	Modul pružnosti v ohybu [MPa]
E_C	je korigovaná energie při přeražení zkušebního tělesa [J]
E'	Vratná složka viskoelastické odezvy materiálu [MPa]
E''	Nevratná složka viskoelastické odezvy materiálu [MPa]
E	Komplexní modul v tahu [MPa]
G	Komplexní modul ve smyku [MPa]
J_c	Chyba způsobená konstrukcí přístroje [-]
K	Modul upínacího zařízení [MPa]
$\operatorname{tg} \delta$	ztrátový činitel [-]
a_{IA}	Vrubová houževnatost Izod pro tělesa opatřená vrubem A [kJ.m ⁻²]
h	Tloušťka zkušebního tělesa [mm]
b_A	Šířka zkušebního tělesa pod vrubem [mm]
v	Rychlost kladiva Izod před přeražením vzorku [m.s ⁻²]
F	Síla, kterou působí hrot tvrdoměru Shore D do materiálu [N]
H_D	Naměřená hodnota tvrdosti Shore D [-]
m	Hmotnost vzorku při DSC analýze [kg]
Δh	změna měrné entalpie [J.kg ⁻¹]
ΔH	změna entalpie [J]
T_m	Teplota tání [°C]
T_C	Teplota krystalizace [°C]

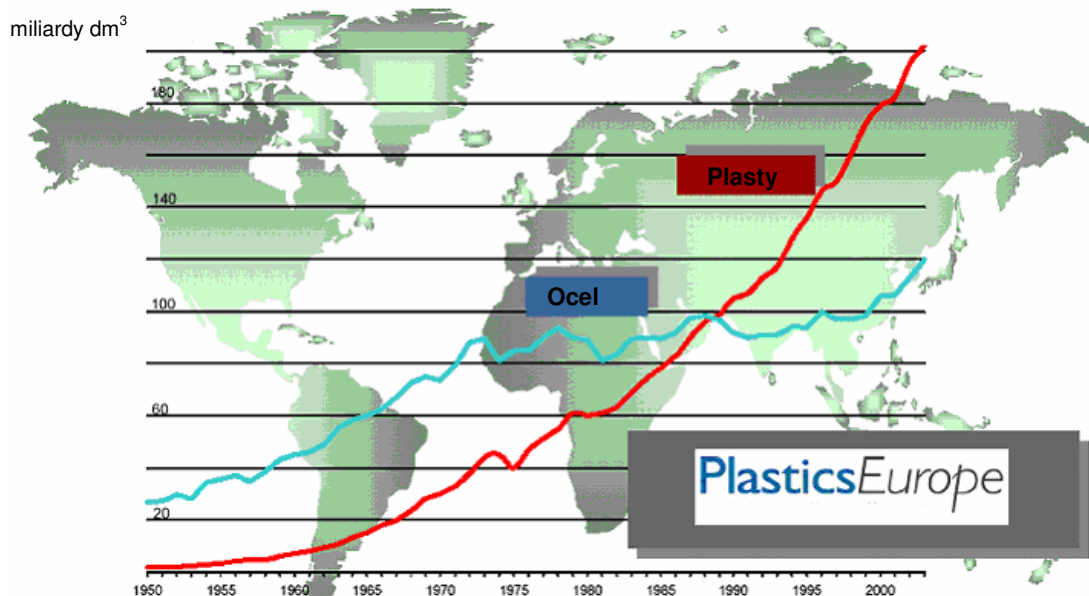
T_g	Teplota skelného přechodu [$^{\circ}\text{C}$]
HDT	Metoda k určení teploty průhybu pod zatížením [$^{\circ}\text{C}$]
DMA	Dynamicko mechanická analýza
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
MVR	Objemový index toku taveniny (melt volume rate) [$\text{cm}^3/10 \text{ min}$]
MFR	hmotnostní index toku taveniny (mass flow rate) [$\text{g}/10 \text{ min}$]
\bar{x}	Střední hodnota výběru
x_i	Dílčí hodnota i - tého prvku výběru
n	Počet prvků výběru
PSM	Materiál na bázi škrobu (pla starch material)
PE	Polyethylen
PA	Polyamid
LDPE	Nízkohustotní polyethylen
HDPE	Vysokohustotní polyethylen
LLDPE	Lineární nízkohustotní polyethylen
PCL	ϵ - polykaprolaktát
PLA	Kyselina polymléčná (polylactil acid)
PET	Polyethylen tereftalát
PUR	Polyurethan
PHA	poly(hydroxyalkanoát)
PHB	kopolymer (R) - 3 - hydroxybutyrátů
PHV	kopolymer (R) - 3 - hydroxyvalerátů
PVC	Polyvinylchlorid
PBT	polybutylen tereftalát
BDO	Butandiol
PDO	Trimethylen glykol
PBS	Polybutylen sukcinát
PTT	Polytrimethylen tereftalát
B2B	Výroba PET lahví z recyklátu (bottle to bottle)

1. ÚVOD

Vývoj lidských znalostí v oblasti vědy a techniky je poměrně dlouhodobou záležitostí, ale za posledních 150 let došlo k takovému rozvoji v oblasti komunikace, medicíny, vědy, elektroniky, počítačů a jiných odvětví, že to nemá nikde v historii obdoby.

Během tohoto období se též zrodil nový materiál, plast. Na počátku 20. století byly nejprve zkoumány chemické látky, reakce a postupy vedoucí k výrobě nových plastů a zhruba od roku 1950, byly hledány jejich vhodné aplikace pro praktické využití. Z počátku, z důvodu malých zkušeností a materiálů v nízkém vývojovém stupni, byly plasty obsazovány nejprve v nenáročných aplikacích, jako jsou hračky a doplňky v domácnostech, ale později se začaly prosazovat též v náročnějších odvětvích, jako jsou strojírenství, elektronika, automobilový průmysl a jiné [1].

V současné době jsou vlastnosti výrobků z plastu natolik dokonalé, že v mnoha směrech zastaly a dokonce i předčily výrobky z tradičních materiálů, jako je třeba ocel, sklo či dřevo. Výhodou je zejména jejich takřka bezodpadová výroba, bez následné úpravy výrobku, nízká energetická náročnost, vyšší produktivita práce, nižší měrná hmotnost a další výhody. Kolem roku 1990 dokonce předčila výroba plastů výrobu oceli (viz obr. 1.1).

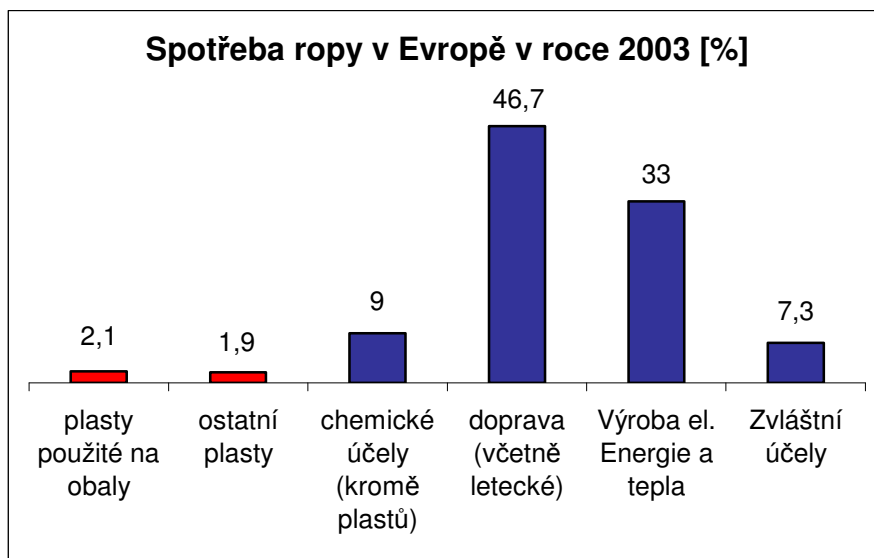


Obr. 1.1 Světová produkce plastů v porovnání s ocelí od roku 1950 [2]

Dnes je výběr plastů pro danou aplikaci čím dál složitější neboť materiálů stále přibývá a nejen že je složité vybrat správný materiál na základě konvenčních vlastností (požadovaná pevnost, houževnatost, tvrdost aj.), ale do výběru vstupují i jiné činitele, zejména skutečnost, že ropa, jakožto vstupní surovina většiny plastů pomalu dochází a s velkou pravděpodobností v tomto století dojde [3]. Také nabývá na významu skutečnost, že svět je zahlcován stále větším množstvím odpadů, s čímž jsou spojené ekologické, ekonomické a energetické dopady. V současné době vstupuje do popředí snaha vyrábět takové polymerní materiály, které nebudou vyrobeny z ropy, jejichž výroba bude z „obnovitelných“ zdrojů a které se v přírodě bez problémů rozloží na monomerní látky, ze kterých vznikly.

Řešením mohou být tzv. bioplasty. Jejich výroba je zatím v počátcích, ale počítá se s jejím výrazným rozšířením. Je zde řada faktorů, které jejímu použití doposud brání. Vzhledem k biologické degradaci u většiny z nich má materiál velmi krátkou životnost a jeho použití je vhodné zejména na „jednorázové“ produkty, což jsou např. obalové materiály [4]. V souvislosti s jejich životností je potřeba vybrat takový materiál, aby se nerozložil dříve, než bude jím zabalený produkt použit. Aby byl materiál stoprocentně odbouratelný, musí být odbouratelné všechny jeho složky a přísady, tudíž i barviva, atd. Nevýhodou je nyní též cena, která se pohybuje průměrně 4x výše, než běžný obalový polymer (např. PE) [5]. V případě většího rozšíření produkce bioplastů může být problematické sehnat „volnou“ půdu k pěstování surovin pro jejich výrobu. Příkladem může být např. ČR, kde zemědělské půdy je již nyní nedostatek. Podle směrnice EU, ve které se ČR zavázala zvýšit do roku 2020 podíl energie z obnovitelných zdrojů na 12 % [6], poroste dále poptávka po půdě pro pěstování energetické biomasy. Potřebná půda pro pěstování plodin, ze kterých by se vyráběly bioplasty by pak v dostatečné míře nemusela být k dispozici. To by vedlo k dalšímu zdražování bioplastů i potravin. Je proto třeba se v dostatečné míře věnovat dalšímu vývoji daných materiálů i aditiv, pečlivě prozkoumat jejich vlastnosti (zejména v závislosti na čase) a citlivě je nasazovat tam, kde to bude účelné a ve všech ukazatelích výhodné. Jelikož podíl obalových materiálů (současné i budoucí hlavní použití bioplastů) na celosvětové spotřebě ropy je

pouze kolem 2% (viz obr.1.2), nepůjde při výraznější aplikaci bioplastů o tak výraznou úsporu ropy, jako hlavně o omezení špatně degradovatelných odpadů.



Obr. 1.2 Spotřeba ropy dle průmyslových odvětví v Evropě v roce 2003 [7]

Cílem této diplomové práce je studie vlastností biopolymeru HL 103 v souvislosti s fyzikálním stárnutím a provedení srovnání jeho vlastností s konvenčním polyethylenem.

Teoretická část se zabývá rozбором dané problematiky biodegradability polymerů a zároveň také možnostmi jejich výroby z obnovitelných zdrojů. Jsou zde uvedeny typičtí zastupitelé těchto materiálů včetně jejich charakteristik. Pro srovnání jsou uvedeny též charakteristiky konvenčního polyethylenu, který je celosvětově nejpoužívanějším plastem [2]. Ten je zároveň i největším potenciálním konkurentem biopolymerů, neboť se často používá v obalové technice, která je nejvýznamnější oblastí aplikace právě pro biopolymery.

V experimentální části pak byly na základě laboratorních měření hodnoceny vybrané vlastnosti biopolymeru HL 103 (v souvislosti s biodegradací) na čase (po dobu 2 měsíců od výroby zkušebních těles) a tyto pak srovnávány s vlastnostmi PE Liten BB 29, které byly též hodnoceny v závislosti na čase. Oba materiály byly po celou dobu měření vystaveny standardnímu prostředí dle ČSN EN ISO 291.

1. TEORETICKÁ ČÁST

Vzhledem k zaměření této diplomové práce je v teoretické části pojednáno o bioplastech, jejich nejtypičtějším zástupcích a o způsobech jejich degradace. Jelikož největší uplatnění bioplastů je v obalové technice, je v teoretické části též uveden polyethylen, který je typický zástupce konvenčních plastů na bázi ropy a v největší míře se používá v obalové technice.

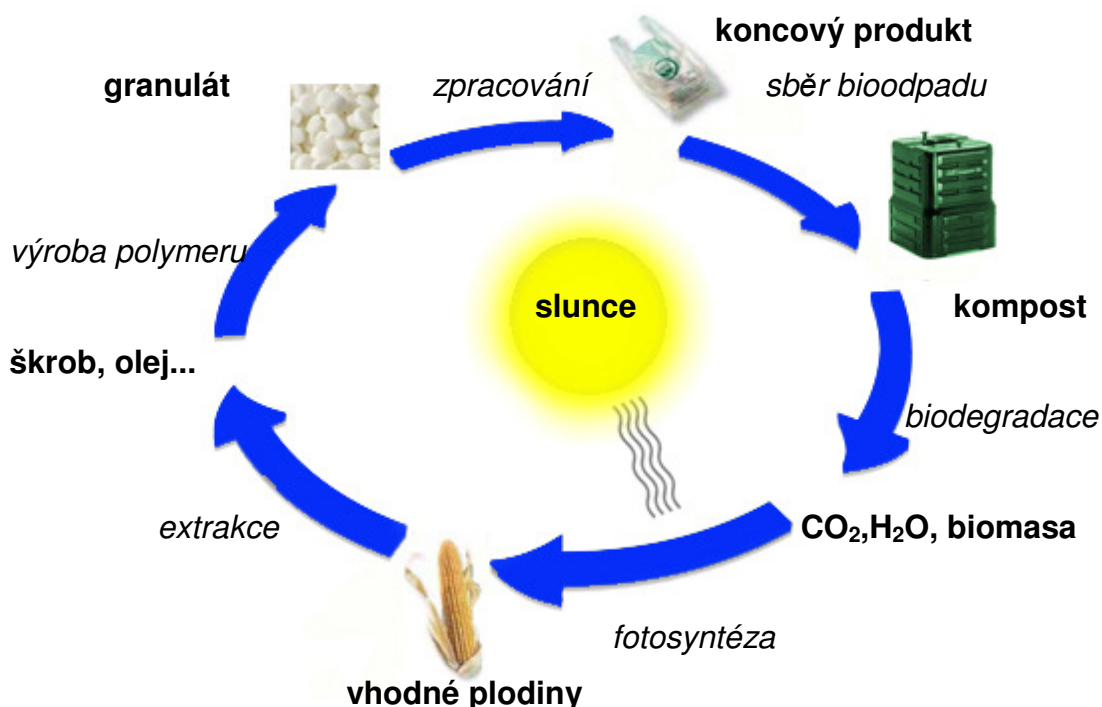
2.1 Bioplasty

2.1.1 Základní charakteristika

Na základě literární rešerše bylo zjištěno, že ČR je velice malé povědomí o bioplastech. Jiná situace je v západní Evropě, kde všeobecná informovanost o bioplastech je daleko vyšší a věda se jimi silně zabývá (též počet napsaných publikací je mnohem vyšší, než v ČR). Dokonce i spotřebitelé vědí co bioplasty jsou a setkávají se s nimi v běžném životě (např. společnost McDonald's používá v Rakousku nápojové kelímky z materiálu PLA, což je bioplast [8]).

V České republice není přesně definován pojem „bioplast“. Může to být jak materiál, který je biologicky odbouratelný (biodegradibilní), nebo to může být polymerní materiál, který obsahuje více či méně surovin, pocházejících z obnovitelných zdrojů. Například v Japonsku se polymerní materiál může označovat předponou „Bio“ pouze v případě, že minimálně 25% jeho hmotnosti pochází ze surovin z obnovitelných zdrojů [9].

Ve chvíli, kdy je materiál vyroben ze surovin z obnovitelných zdrojů, je většinou i biologicky odbouratelný, ale samozřejmě existují i výjimky, kde například Brazilská společnost Braskem produkuje polyethylen, který pochází z obnovitelných zdrojů, ale není biologicky odbouratelný. Opačný případ je také znám. Vzhledem k tomu, že bioplasty jsou většinou polymerní směsi, tak jejich vzájemných kombinací, ve vztahu k poměru obnovitelných surovin ve složení a míry biodegradability je mnoho a proto je pojem „bioplast“ velice široký. Plnohodnotný bioplast by byl vyroben pouze z přírodních surovin a při bioderadaci by se opět rozložil na přírodní látky (viz obr. 2.1). [9], [10]



Obr. 2.1 Cyklus bioplastu, který je zcela vyrobený z obnovitelných zdrojů a zároveň 100% biologicky odbouratelný, upraveno dle [11]

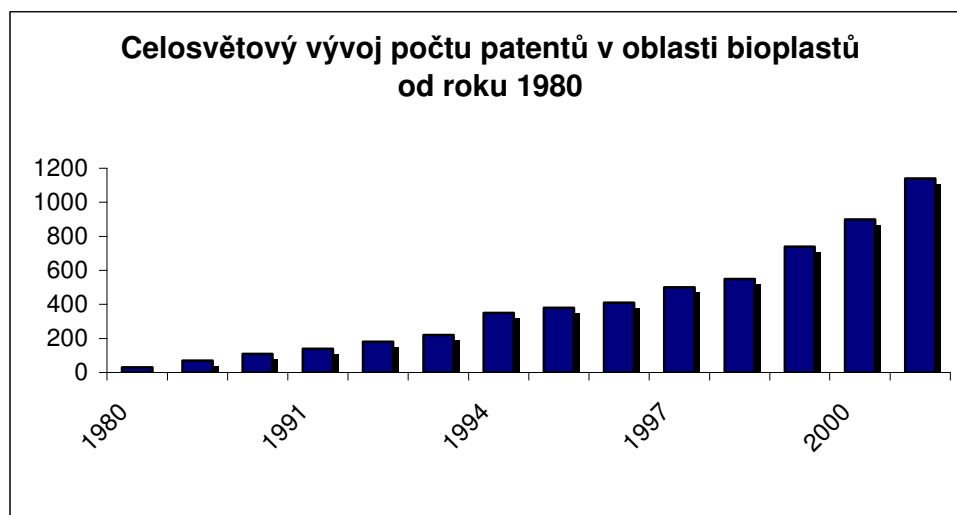
Je otázkou, zda je významnější, aby byl plast vyroben z obnovitelných surovin, nebo aby byl biodegradovatelný. Pro biodegradaci hovoří fakt, že množství plastů využívaných v obalech a dalších produktech „na jedno použití“ rok od roku vzrůstá a spolu s ním i problém s jejich uskladněním v podobě odpadů (ekologické, ekonomické a energetické dopady). Biodegradibilní plast se ve stanovené době rozpadne a není třeba se jím dále zabývat. Většina biodegradibilních plastů však vyžaduje pro působení mikroorganismů, způsobujících biodegradaci, specifické podmínky, jinak se doba rozkladu značně prodlužuje. Proti masovému nasazení biodegradibilních materiálů také hovoří skutečnost, že při srovnání s běžnými výrobky z plastů používaných v technickém průmyslu (s požadovanou životností 5-10 let) je rychlost daného rozpadu a poklesu mechanických vlastností příliš velká. [4], [5], [11].

Naopak příznivě pro výrobu plastů z obnovitelných zdrojů působí skutečnost, že ropy stále ubývá a je snaha uzavřít koloběh CO₂ (v průběhu

pěstování zdrojů obnovitelných surovin dochází vlivem fotosyntézy k přeměně CO_2 vzniklého při předchozím rozpadu plastu zpět na kyslík). Ovšem i z hlediska koloběhu CO_2 je to velice rozporuplné, neboť na místě rostlin, sloužících k výrobě bioplastů, by mohla růst jakákoliv jiná rostlina, která by fotosyntézou také měnila CO_2 na kyslík. Nevýhodou bioplastů rovněž je, že většinovým zdrojem obnovitelných surovin k výrobě polymerů jsou rostliny, které se musí někde vypěstovat a již nyní je silný nedostatek zemědělské půdy. Výrazné rozšíření biopolymerů vyráběných z obnovitelných zdrojů by mělo za následek „boj“ o půdu s potravinami vyústěný v neustálý nárůst cen v obou odvětvích [9].

Při pohledu do historie byl prvním bioplastem již celuloid, který se vyrábí z celulózy a kafru, což jsou přírodní látky. V roce 1869 otevřeli na jeho výrobu bratři Hyattovi továrnu a našel si široké uplatnění (např. kulečnické koule z celuloidu nahradily drahé slonovinové). V roce 1923 se rozjela masivní produkce celofánu, který je celuloidu velice podobný a byl vyroben z přírodních látek. Vzhledem k jeho negativním vlastnostem (především propustnost par) však byl později kombinován s PVC. V této době se rovněž začalo od plastů na přírodní bázi upouštět a do popředí se dostávaly plasty zhotovené synteticky, výrobou z ropy. Postupně tak byly vyvinuty všechny dnes běžně používané plasty [1],[12].

Kvůli hrozící ropné krizi a z ní vyplývajícího cenového růstu se teprve v roce 1980 věda vrátila zpět k vývoji plastů z přírodních látek. Důkazem může být vývoj počtu patentů v oblasti plastů na bázi přírodních surovin od roku 1980 (viz.obr. 2.2). V současné době je pouze 25% nově podaných patentů v plastikářském průmyslu věnováno materiálům vyrobených z ropy [12].



Obr. 2.2 Celosvětový vývoj počtu patentů v oblasti bioplastů [12]

2.1.2 Biodegradibilní polymerní materiály

Obecně pojem biodegradace je opět široký a vyznačuje schopnost materiálu být znehodnocen určitým biologickým činitelem. Může to být způsobeno mikroorganismy, plísněmi nebo dokonce i hlodavci či hmyzem. V případě polymerních materiálů dochází k biodegradaci většinou pomocí plísní, bakterií a enzymů, ale samozřejmě záleží na složení daného polymeru. Produkty biodegradace jsou vždy vodík, oxid uhličitý a různé další látky [13].

Podle normy ČSN EN 13432 musí polymer splňovat následující požadavky, aby bylo možné jej označit za biodegradovatelný: [14]

a) Minimálně 90% z hmotnosti daného polymerního materiálu musí být během 6-ti měsíců rozloženo na vodu a oxid uhličitý. Přičemž při měření může být vycházeno z norem ČSN EN ISO 14851, ČSN EN ISO 14852 (aerobní degradace ve vodě), nebo ČSN EN ISO 14855 (aerobní kompostování).

b) Více než 90% polymerního materiálu se musí během 3 měsíců rozpadnout na částičky menší, než 2mm

c) Obsah těžkých kovů může být maximálně do hodnot níže uvedené tabulce tab. 2.1.

Tab. 2.1 Maximální obsah těžkých kovů v biodegrad. plastech dle ČSN EN 13432

kov	Zn	Cu	Ni	Cd	Pb	Hg	Cr	Mo	Se	As	F
hmotnostní podíl [ppm]	150	50	25	0,5	50	0,5	50	1	0,75	5	100

d) Materiál musí prospět v praktickém testu kompostování za komunálních a polo-komunálních podmínek

e) Kompost zbylý po biodegradaci musí projít tzv. „Ekotoxickým“ testem (posouzení vlivu výsledného kompostu na růst rostlin).

Biodegradace se nejčastěji dělí na:

- aerobní
- anaerobní

2.1.2.1 Aerobní biodegradace

Příkladem aerobní biodegradace je hlavně kompostování. Při kompostování dochází k postupnému rozkladu organických látek pomocí biologických činitelů na CO₂, H₂O, humus a minerální soli. Pevný zbytek je nazýván kompostem [13].

V zásadě lze kompostování rozdělit na :

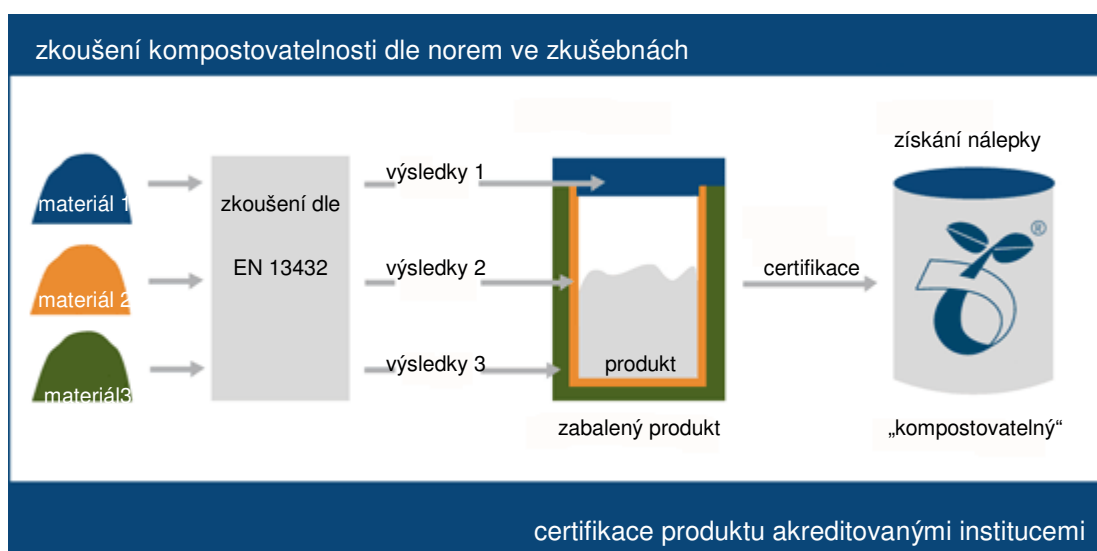
- domácí
- komunitní
- komunální

Domácí a komunitní kompostování je jednoduché, probíhá v kompostérech a liší se pouze jejich velikostí, případně počtem přispěvovatelů. Pouze malé množství biodegradovatelných plastů je vhodné k domácí, nebo komunitní kompostaci [11], [13].

V případě komunálního kompostování dochází k ideálním podmínkám pro rozkladné činitele, je zde udržována teplota ve výši 50 - 60 °C, dodržováno ideální provzdušnění a další faktory (např. pH, obsah N, aj.). Tento způsob kompostování je zejména vhodný pro většinu biodegradabilních plastů. Je tedy třeba tyto bioplasty třídit a zajistit jejich dopravu na místo

komunální kompostace, což vyžaduje další složku tříděného odpadu nebo zpětný odběr obalových materiálů u obchodníků. Je třeba vyvinout komplexní systém včetně zapojení státních institucí a jednotlivých legislativních úprav, jinak by nasazení biodegradibilních polymerních materiálů nebylo efektivní [11].

Na základě vyhovění požadavků normy ČSN EN 13432 bývá v některých evropských zemích výrobek označen nálepkou „kompostovatelný“ udělovanou společností European Bioplastics. Tato nálepka zajišťuje, že výrobek je včetně barviv, lepidel a jiných složek zcela kompostovatelný (viz obr.2.3).



Obr. 2.3 Schéma postupu k získání certifikace „kompostovatelný“ dle normy ČSN EN 13432 u vícesložkového obalu, upraveno dle [11]

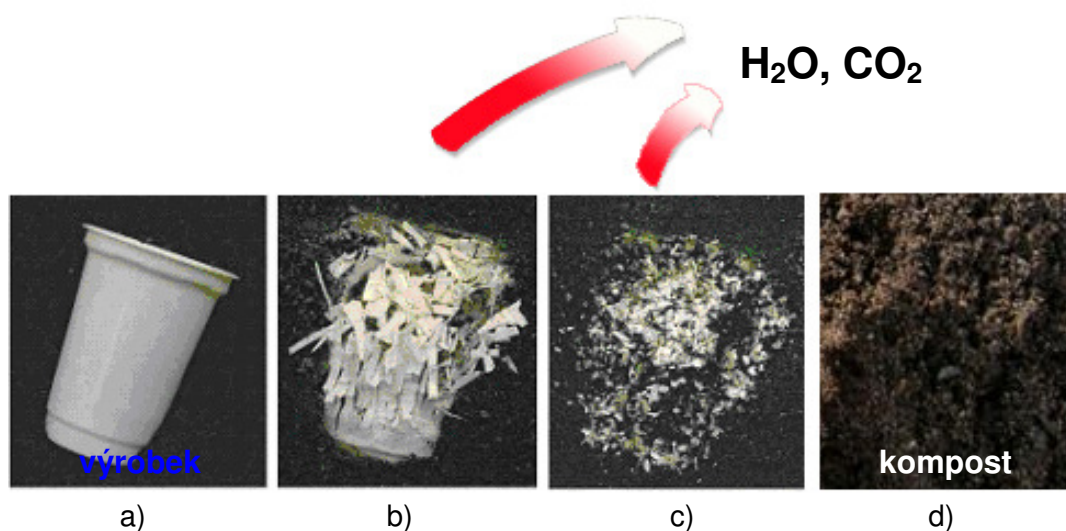
Zároveň jsou obecně uznávané i nálepky „OK compost“ mezinárodní certifikační společnosti Vincotte. Pro její získání jsou podobné podmínky jako pro získání nálepky od společnosti European Bioplastics (dle normy ČSN EN 13432), ale na rozdíl od ní existuje i certifikace „OK compost HOME“. Jak je již z názvu patrné, umožňuje bezproblémové kompostování v domácím prostředí, což může být třeba v malém kompostéru na zahradě. Tento druh kompostování ve vyšší míře by výrazně ulehčil a zefektivnil zavádění biodegradibilních polymerů [11], [14], [15].

Norma ČSN EN 13432 uvažuje kompostování v komunálních podmínkách při teplotách 50 – 60 °C a za podmínek častých aeračních překopávek. Neznamená to přímo, že v malém kompostéru nebo volným pohozením do přírody by k degradaci nedošlo, ale dochází k ní jen za určitých klimatických podmínek a tím je proces celkově výrazně pomalejší [14].



Obr. 2.4 Certifikační nálepky „Ok compost“ a „OK compost home“ od certifikační společnosti Vincotte [15]

Rychlost kompostování lze také posuzovat tzv. respiračními testy. Kompost je provětráván kyslíkem a měří se množství vzniklého oxidu uhličitého. Výsledek je vztážen k množství kyslíku na provětrávání [11].



Obr. 2.5 Příklad aerobní biodegradace – kompostování kde: [16]

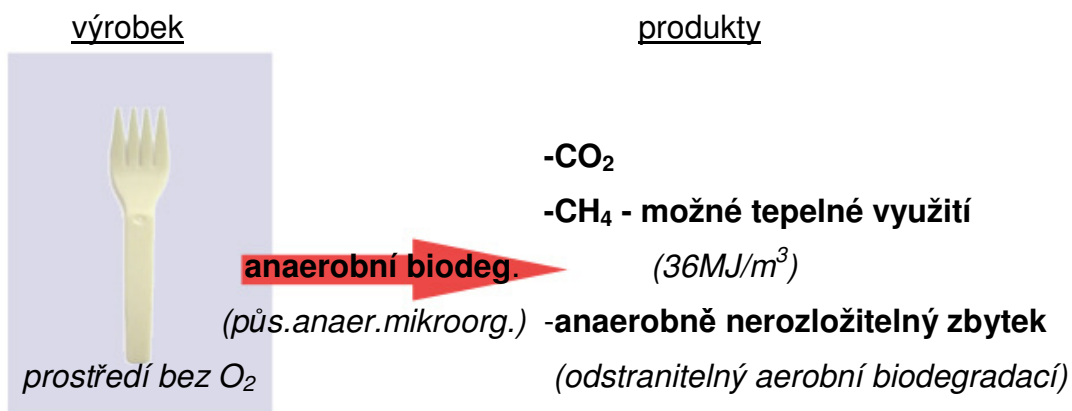
- a) nový výrobek
- b) biodegradace po 24 dnech
- c) biodegradace po 31 dnech
- d) zcela zdegradovaný materiál po 60 dnech

2.1.2.2 Anaerobní biodegradace

K anaerobní biodegradaci dochází v případě, že k danému místu nepronikne kyslík. Proces je pak umožněn pomocí anaerobních bakterií. K tomuto jevu dochází například při umístění biodegradovatelného plastu na skládku.

Díky velkému množství odpadků tam dochází jejich tíhou ke značnému stlačení, které je natolik velké, že ke spodním vrstvám se kyslík nedostane. Jako vedlejší produkt vzniká bioplyn (metan - 50 až 80 % a oxid uhličitý - 20 až 50 %), který lze dále využívat ke spalování a získání energie. Nedojde-li k úplné biodegradaci, vzniká ještě zbytkový odpad, který lze dále rozložit např. kompostací. Pouze anaerobní biodegradací tedy není možné dosáhnout úplného rozkladu dané látky [17].

Schopnost anaerobní biodegradace se měří testem, kde je během 100 dní měřeno množství vyloučeného metanu z degradujícího vzorku [17].



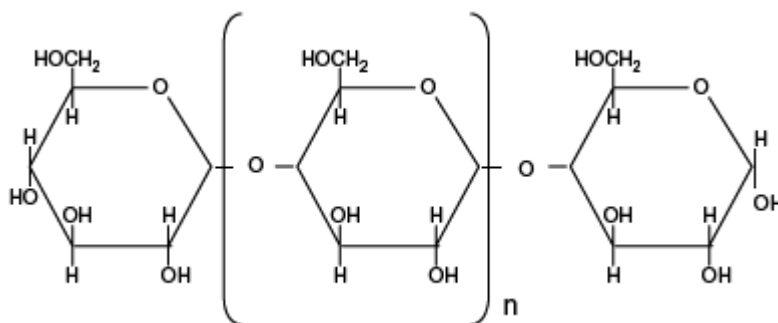
Obr. 2.6 Schéma anaerobní biodegradace

2.1.3 Nejběžnější druhy biopolymerů

2.1.3.1 Biopolymery na bázi škrobu

Velmi často se v praxi aplikují biopolymery na bázi škrobu, na trhu zaujímají kolem 75% ze všech prodaných biopolymerů [5]. Vzhledem k sledovanému materiálu v rámci experimentální části diplomové práce je těmto materiálům věnována vyšší pozornost. Tyto materiály jsou nejen biodegradovatelné, ale škrob je navíc přírodní surovinou, která pochází z obnovitelných zdrojů.

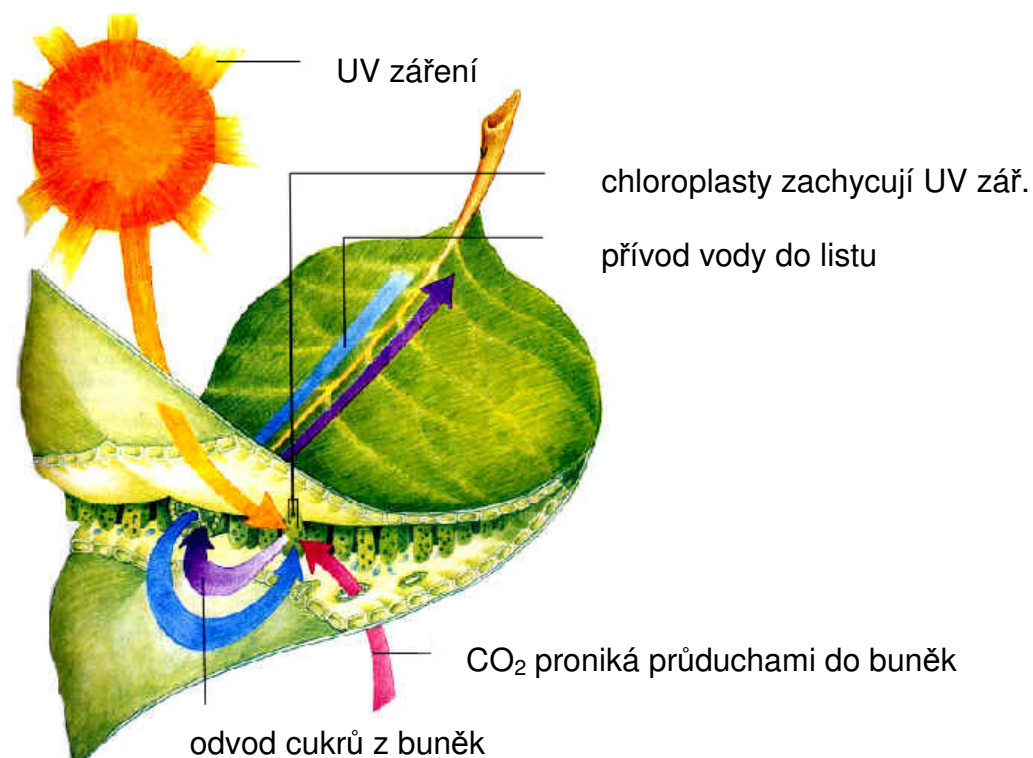
Škrob je pro výrobu bioplastů velice výhodný nejen proto, že je snadno dostupný, ale také že má velkou užitnou hodnotu vzhledem ke své ceně. Škrob je polysacharid, čili velké množství (500-2000) molekul monosacharidů (cukrů) spojených navzájem. Jeho chemický vzorec je $(C_7H_{10}O_6)_n$ a skládá se z amylosy a amylopektinu, přičemž amylosa tvoří linární a amylopektin rozvětvený polysacharidický řetězec [5] (viz obr. 2.7).



Obr. 2.7 Polysacharidický řetězec amylosy [5]

V běžném bramborovém škrobu je poměr 75% amylopektinu a 25% amylosy. Tyto složky lze vzájemně oddělit. Pro dobré vlastnosti biodegradovatelných plastů je výhodnější vyšší podíl amylosy. Jejího vyššího podílu lze mimo jiné docílit genetickou modifikací rostlin, např. geneticky upravená odrůda brambor „amflora“ obsahuje téměř výhradně amylosu. V Evropě však vzhledem k rozporuplným názorům na genetickou modifikaci rostlin a k určitým obavám z mutace a křížení se ve větší míře nepoužívá [5], [18].

Obecně je škrob produkt fotosyntézy (viz obr 2.8). Při fotosyntéze vznikají působením UV záření z CO_2 a H_2O cukry a kyslík. Vzniklé cukry se mohou spotřebovat, přenést na jiné místo potřeby v rostlinném těle nebo se přeměnit na polysacharidy, čili škrob. V některých rostlinách se uchovává jako zásoba energie v podobě drobných zrn. Tyto rostliny jsou zejména brambory, kukuřice, nebo také pšenice a v asijských zemích tapioka. Z těchto rostlin lze tedy škrob snadno vyextrahovat, ale na výrobu bioplastů se nejčastěji k získání škrobu používá kukuřice [19].



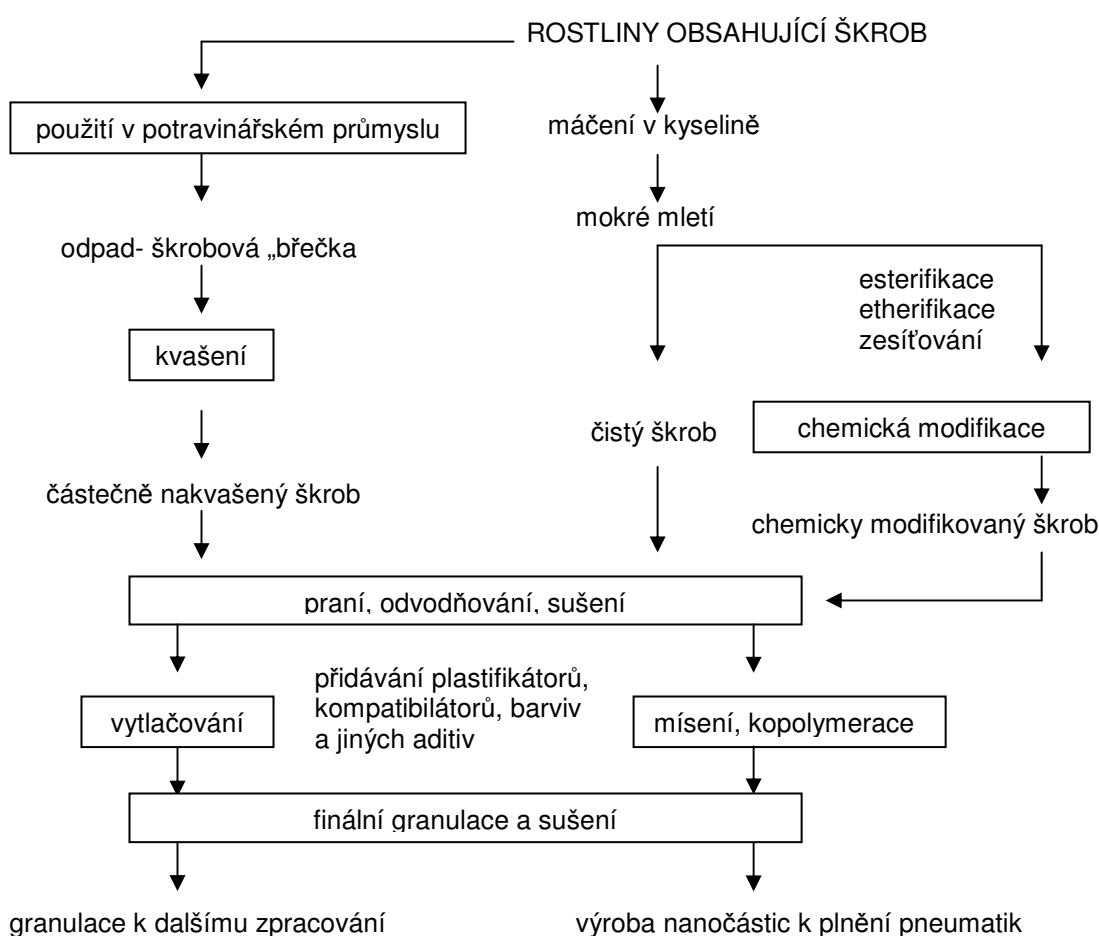
Obr. 2.8 Fotosyntéza [19]

V dnešní době se používají tři hlavní způsoby výroby polymerních materiálů na bázi škrobu [5] (viz obr. 2.9).

První způsob je založený na extrakci škrobu ze zemědělských plodin. Pro získávání škrobu je třeba z daných polotovarů vyseparovat nepotřebné složky, jako jsou rostlinná vlákna, proteiny, nebo oleje, poté je získán škrob o vysoké čistotě. Na příkladě kukuřice to probíhá takto: nejprve jsou zrna máčena v kyselině (pro zjemnění) a následně mleta, čímž je odstraněna slupka, vlákna a olejnaté klíčky. Odstřeďováním je oddělen těžší škrob od lehčích proteinů a po vyčištění, vysušení a vytlačení je připraven polymerní materiál, který je čistě na bázi škrobu. Z praktických důvodů se však přidávají různá aditiva, zejména plastifikátory (např. glycerin, nebo sorbitol) [5].

Při druhém způsobu je využíváno částečného nakvašení škrobu. Vstupním materiálem je směs z bramborového odpadu z potravinářského průmyslu. Její přibližný obsah je 72 % sušiny, 12 % bílkovin, 3 % tuků, 3 % celulózy a 10 % anorganických látek. Tato odpadová směs je skladována v silách po dobu 2 týdnů, kde dojde k částečnému nakvašení. Toto nakvašení probíhá tak, že pomocí bakterie kyseliny mléčné se část škrobu

změní na kyselinu mléčnou. Výsledná směs je sušena a následně vytlačována. Pro zlepšení vlastností se přidává palmový olej a aditiva jako TiO_2 nebo CaCO_3 . Nakonec se materiál dosuší a je připraven k dalšímu zpracování. Tento způsob výroby má velkou výhodu v tom, že vstupní škrobová směs je již odpadním produktem potravinářského průmyslu a nekonkuruje mu tak, ale v případě velmi intenzivního nárůstu produkce bioplastů by již potravinářský průmysl nebyl schopen zajistit potřebné množství odpadu [5].



Obr. 2.9 Schéma výroby polymerů na bázi škrobu [5]

Třetím způsobem jsou vyráběny polymery na bázi modifikovaného škrobu. Modifikovaný škrob je škrob, který je vyextrahován z rostlin jako v prvním případě, ale navíc však byl zušlechťen chemickými látkami, které změní strukturu škrobu (na rozdíl od přírodních aditiv). Již malá chemická

modifikace způsobí významné zlepšení vlastností jako jsou nasákavost, odolnost vůči kyselinám, reologie, nebo fyzikální vlastnosti. Příkladem chemické modifikace může být záměna hydroxylové skupiny za esterovou, nebo zesíťování sousedních hydroxylových skupin [5].

Polymery pouze na bázi škrobu by měly spíše horší mechanické vlastnosti a značnou nasákavost, jsou proto častěji obohaceny aditivami nebo jsou míseny s jinými polymery, avšak velmi citlivě, tak aby byla zachována biodegradovatelnost. Velmi časté je mísení s ϵ -polykaprolaktátem (PCL), což je polyester vyrobený z ropy, ale je biodegradovatelný, neovlivní tedy biodegradovatelnost materiálu jako celku a výrazně zlepší výše uvedené vlastnosti. Například v materiálu Mater-Bi® na bázi škrobu je přítomno až 40 % PCL. Zpracovatelnost je velice podobná klasickým plastům, jako jsou například polyolefiny, lze je vstříkovat, vytlačovat, vyfukovat, tvarovat, apod.

Na trhu působí několik firem zabývajících se výrobou polymerů na bázi škrobu, mezi nejvýznamnější patří: Italská společnost Novamont se svým materiálem Mater-Bi®, Nizozemská spol. Rodenburg s materiálem Solanyl®, nebo spol. Wuhan Huali (Hong Kong) s materiálem PSM®, jež je použit v experimentální části diplomové práce [4], [5], [16], [20].

Vlastnosti biopolymerů na bázi škrobu je poměrně složité shrnout, protože každý výrobce produkuje plasty s nepatrně jiným chemickým složením a rozdílným způsobem výroby. Tito výrobci si přesné podrobnosti výroby i složení pečlivě střeží a i k materiálovým vlastnostem jsou velice uzavření, neboť je nelze zaručit pokaždé stejné, naštěstí pro aplikaci, na které se tyto polymery používají většinou výrobce zaručí použitelnost nebo v případě nákupu materiálu již informace dodá. Obecně lze říci, že biopolymery jsou vlastnostmi velice podobné klasickému polyethyleny, s tím rozdílem, že tyto polymery na bázi škrobu jsou biodegradovatelné a je třeba to zohlednit při návrhu životnosti výrobků z nich vyrobených. Jsou semikrystalické s nízkým stupněm krystalinity a jejich hustota je vyšší než u polyolefinů (opět záleží na druhu) [5].

Jsou používány ze 75% v obalové technice (různé fólie atd.) a velmi často se též z nich vyrábí jednorázové talíře, příbory, nebo květináče. Společnost Goodyear používá bioplastu na bázi škrobu spolu se sazemí jako plnivo k výrobě pneumatik GT3, které se vyznačují nižším valivým odporem a

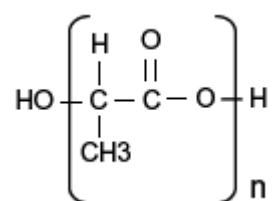
tím sníženou hlučností, emisemi a spotřebou vozidla. Produkce plastů na bázi škrobu činila v roce 2002 již 30 000 t, do roku 2020 se odhaduje vzrůst produkce na 250 t [5], [20], [21].



Obr. 2.10 Praktické příklady použití polymerního materiálu na bázi škrobu [11], [20] , [21]

2.1.3.2 PLA

PLA (polylactil acid, český název kyselina polymléčná) je v současnosti druhý nejvíce rozšířený bioplast. Je to alifatický polyester vyráběný polymerizací kyseliny mléčné. Ta má chemický vzorec $C_3H_6O_3$.

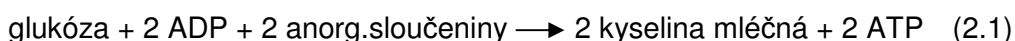


Obr. 2.11 Strukturní stavba PLA [5]

PLA byl poprvé připraven již před 150-ti lety, ale ve vlhku byl velmi nestabilní a dlouho si hledal uplatnění. Své uplatnění začínal nalézat až ke konci 60. let 20. století, kdy byl poprvé použit v medicíně na samovstřebatelné stehy a implantáty. Tyto tzv. biokompatibilní materiály tělo bez větších problémů resorbuje. Teprve na přelomu 80. a 90. let 20. století došlo k významnějšímu soustředění vývoje v oblasti PLA, na kterém se aktivně podílely společnosti

Dupont, Cargill a Dow. Na sklonku tisíciletí pak dochází k produkci ve větších měřících. [5], [16].

Výchozí látkou k výrobě PLA je kyselina mléčná ($C_3H_6O_3$). K její výrobě může posloužit např. škrob. Z něj získáváme pomocí enzymů, nebo hydrolyzy cukry. Kvašením těchto jednoduchých sacharidů bakteriemi mléčného kvašení za anaerobních podmínek je pak konečně získána kyselina mléčná. Ideální kvasné podmínky jsou při pH 5,4-6,4 a teplotě 38-42 °C. Průběh mléčného kvašení udává rovnice [5] (2.1).



kde je:

ADP ...Adenosindifosfát - produkt metabolismu

ATP ...Adenosintrifosfát - produkt metabolismu

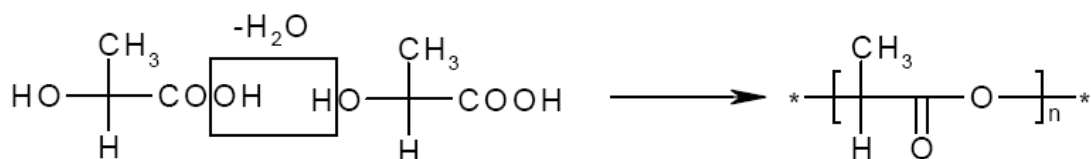
Kvašení může probíhat buď kontinuálně nebo dávkově v kvasných nádobách. Kyselina mléčná je následně z kvasu vyseparována pomocí destilace. Před vlastní polymerizací je kyselina ještě čištěna. Kyselinu mléčnou můžeme získat v pravotočivé (D) a levotočivé (L) formě, jejich vzájemný poměr při výrobě polymeru určuje jeho vlastnosti, výhodné je 90% D ku 10% L. [5], [22]

Dalším krokem je vyloučení vysokomolekulární látky (polymeru) z nízkomolekulární kyseliny mléčné. Metody polymerace jsou dvě:

- Přímá metoda
- Nepřímá metoda

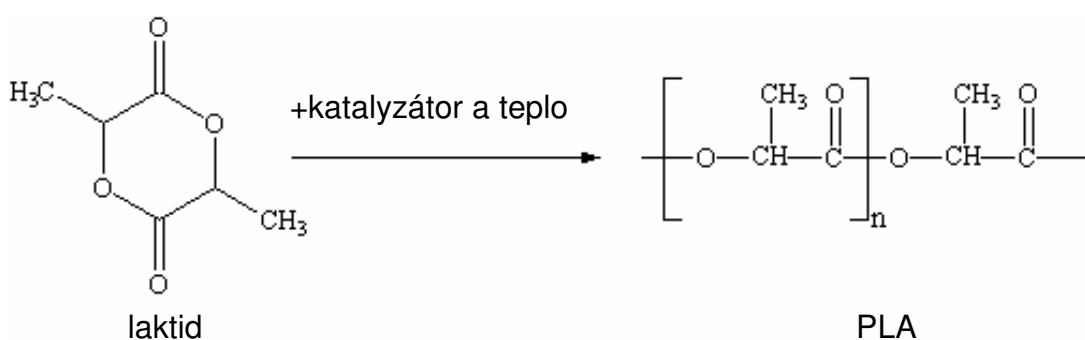
Přímá metoda je polykondenzací, kdy postupně přímo z kyseliny mléčné je vyrobena kyselina polymléčná (PLA). Tato polykondenzace probíhá reakcí hydroxylové skupiny jednoho monomeru s karboxylovou skupinou druhého monomeru (esterifikace - viz obr. 2.12). Reakce pak vyžaduje vysoké teploty, dlouhé reakční doby a dostatečný odvod vznikající nízkomolekulární látky (vedlejšího produktu reakce), v tomto případě vody. Za těmito účely se používají rozpouštědla, která jsou velmi drahá a tedy uplatnění této metody nalézáme pouze tam, kde chceme dosáhnout PLA bez

jakékoliv příměsi cizích látek (např. katalyzátorů). Rovněž vzniklá PLA má nízkou molekulární hmotnost ($<10000 \text{ g.mol}^{-1}$) [5], [22].



Obr. 2.12 Mechanismus výroby PLA polykondenzací [22]

Nepřímá metoda je též nazývána jako „ring-opening“ polymerace a je používána daleko častěji. Tato metoda je zvláštním druhem polyadice, kde polymerace probíhá přes dimér kyseliny mléčné zvaný laktid (viz obr. 2.13). Jelikož kyselinu mléčnou můžeme připravit v různém poměru L a D isomerů, laktidy dostáváme ve třech formách, L, D a mezo laktid. Pro tento druh polymerace je nutné použití katalyzátoru, který je většinou organokovový na bázi zinku. Tento katalyzátor po ukončení reakce v polymeru zůstává, proto je nutné ho stabilizovat stabilizátory a zabránit tak jeho účasti v dalších reakcích. Výhodou tohoto druhu přípravy PLA je, že nevznikají vedlejší nízkomolekulární produkty, reakce probíhá při příznivých teplotách (140 až 180°C) a získáváme PLA s poměrně vysokou molekulární hmotností ($>100\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) [5], [22].



Obr. 2.13 Syntéza PLA z laktidu [22]

Vlastnosti PLA jsou do jisté míry srovnatelné s PET, výrobky jsou vysoce čiré, proto jsou obzvláště vhodné k balení potravin, kde zákazníci rádi

vidí produkt. PLA je semikrystalický plast, který lze připravit jako amorfni až semikrystalický s podílem krystalických fází maximálně kolem 40%. Podle stupně krystalinity se odvíjí i míra jeho biodegradibility, zatímco amorfni lze ve vhodném prostředí rozložit již za několik týdnů, s nejvyššími krystalickými podíly se rozkládá až několik let. Teplota tání T_m je přibližně 180 °C a teplota skelného přechodu T_g je 60 °C. Rovněž mechanické a ostatní vlastnosti jsou silně závislé na stupni krystalinity. Pro zlepšení vlastností je častá kopolymerace s PCL nebo i s bioplasty (PHA, nebo škrobovými) a jsou známy případy plnění přírodními vlákny. [5], [16], [22], [23].

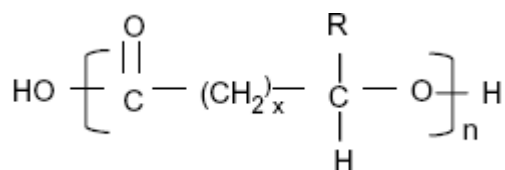
Hlavní použití PLA je v oblasti nápojů, kde do jisté míry nahrazuje klasické PET lahve, ale může způsobit nemalé problémy PET recyklačním firmám, neboť jen jediná láhev PLA ve várci PET způsobí znehodnocení recyklovaného materiálu k účelu recyklace „B2B“ (recyklace zpět na lahve) a omezí ostatní způsoby recyklace (např. výroba fleecových mikin). [24] Jedna z větších aplikací byla, když společnost CocaCola na ZOH v roce 2002 použila nápojové kelímky výhradně z PLA. Vzhledem k možnosti do značné míry řídit dobu trvanlivosti, je známá i aplikace PLA na kryt mobilního telefonu (viz obr. 2.14) a jiné technické účely [12], [24], [25].



Obr. 2.14 Kryt mobilního telefonu vyrobený z PLA [25]

2.1.3.3 PHA

Polyhydroxylaktanáty jsou třetí nepoužívanější bioplasty [5] a jsou označovány zkratkou PHA. Vzhledem k vysokým výrobním nákladům zatím nedosáhly tak masového rozšíření, jako předchozí dva. Jsou to alyfatické polyestery vyráběné fermentací z obnovitelných surovin (podobně jako PLA). Jedná se o semikrystalický plast s vysokým stupněm krystalinity v rozmezí 40 - 80% [5] [26].



Obr. 2.15 Strukturní vzorec PHA [5]

Na výše uvedeném obrázku (viz obr. 2.15) je uveden strukturní vzorec PHA, přičemž „x“ nabývá pro většinu běžných polymerů hodnoty 1 a jako „R“ mohou být uhlovodíkové, nebo hydrogenové řetězce, které obsahují až 16 uhlíků [5].

Zatímco u PLA je postup výroby dvoustupňový (fermentace a polymerace), PHA vznikají přímo z biomasy (fermentací pomocí mikroorganismů). Tyto hydroxybutyráty se hromadí uvnitř cytoplazmy některých buněk a fungují tam jako mikrobiální zásoba energie. Dokonce i v lidském těle jsou přítomny ve formě nízko-hustotních lipoproteinů.

Velmi časté jsou kopolymery 3- hydroxybutyrátů nazývané PHB a 3-hydroxyvalerátů (PHV). Velmi často se používají ve směsi s PE, nebo PP [5], [26].

Některé mikroorganismy (prokaryotní, nebo eukaryotní, např. bakterie *Alcaligenes eutrophus*) v případě nevyváženého růstu vytvářejí organické zásobní látky. Nevyváženým růstem se myslí, aby byl nedostatek, nebo značný přebytek látek, jako jsou C, H, N, O a jiné. Po skončení fermentačního procesu je třeba PHA z biomasy vyseparovat. Používají se postupně běžné metody, jako jsou hrubé dělení, mletí, odstřeďování a srážení [5], [26].

Dalšími způsoby extrakce PHA jsou mechanická, chemická nebo enzymatická destrukce buňky, která umožní získání PHA příslušným rozpouštědlem (etanol, aceton, chloroform). V praxi se však osvědčila zejména metoda mechanické destrukce, která se používá v tzv. „buňkových homogenizátorech“ biomasy. PHB lze připravovat i synteticky, ale pak materiál ztrácí schopnost biodegradace a tím i význam pro praxi, neboť plasty s obdobnými vlastnostmi lze z ropných derivátů připravovat jednodušeji a levněji [5], [26].

Mechanické vlastnosti PHB jsou srovnatelné s běžnými plasty, jako např. PE, ale záleží na stupni krystalinity, způsobu přípravu a předchozím tepelném namáhání. Hustota se pohybuje kolem 1200 kg.m^{-3} , teplota tání přibližně 170°C . Lze je zpracovávat všemi běžnými metodami pro termoplasty [5], [16], [26].

Biodegradace u PHA probíhá poměrně rychle pomocí dvou enzymů. První enzym rozloží polymer na nízkomolekulární dimér a druhý enzym dokončí biodegradaci jejich rozkladem na monomery [26].

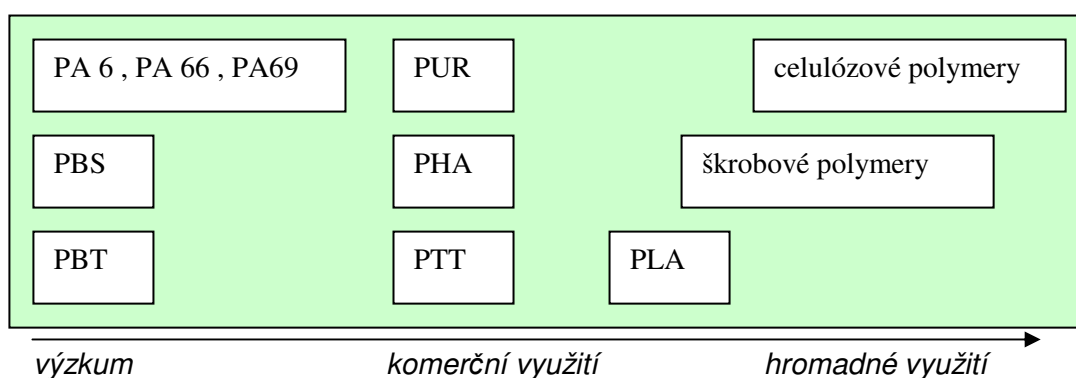
V praxi se PHA používá na jednorázové obalové materiály tam, kde není vyžadována transparentnost (viz obr. 2.16), ve stavebnictví, zemědělství a v jiných aplikacích. Velké uplatnění však PHA nalézají v medicíně, PHA patří mezi biokompatibilní materiály a lze je používat na implantáty, chirurgické nitě, chirurgické rukavice, injekční stříkačky a další. Zajímavá aplikace je výživa tkání nebo dávkování léčiv pomocí řízené degradace PHA [26].



Obr. 2.16 Aplikace PHA v praxi [27]

2.1.3.4 Ostatní biopolymery

V posledních letech zaznamenal vývoj biopolymerů velice zásadní kroky. Vědci se snaží nalézt alternativy k běžným plastům, které se obejdou bez ropy a zároveň se zabývají jejich biodegradací. Bylo vyvinuto relativně velké množství materiálů (viz obr. 2.17), ale u většiny z nich existují faktory bránící jejich masovému rozšíření. Jedná se o skutečnost, že materiály jsou teprve v nízkém stádiu vývoje, nebo že nemají příznivé užité vlastnosti, především však proto, že jejich cena, je při srovnání s polymerními materiály vyrobenými z ropy příliš vysoká [5].



Obr. 2.17 Stádia současného vývoje jednotlivých biomateriálů [5]

Biomateriály na bázi polyamidu byly vyvinuty jako bioekvivalenty k materiálům PA 6, PA 66 a PA 69. Jde o náhradu monomerů za monomery pocházející z obnovitelných zdrojů. Konečné materiály již mají srovnatelné vlastnosti se standardními PA. K jejich významnějšímu rozšíření zřejmě nedojde z cenových důvodů [5].

PBT (polybutylen tereftalát) je lineární aromatický polyester se semikrystalickou strukturou. Jako konvenční plast vyrobený z ropy je poměrně často využíván na náročné technické aplikace. Jeho monomer (BDO – butandiol) lze však rovněž připravit ze surovin pocházejících z obnovitelných zdrojů, kdy je postupně katalyzátorem vyredukován ze zkvašené glukózy. Polymerace již probíhá běžným způsobem. Takto vyrobený PBT je bioplastem bez schopnosti biodegradace. Materiál je teprve ve stádiu vývoje a jeho cena se pohybuje na tak vysoké úrovni, že se dosud v praxi nepoužívá. V případě výrazného zlevnění výroby by nebyl problém ho aplikovat jako substituenta konvenčního PBT [5].

PBS (polybutylen sukcinát) je alifatický polyester s velmi podobnými vlastnostmi jako PET. Je vyráběn z kyseliny jantarové (získané přírodním způsobem) a rovněž je biodegradovatelný. Lze ho použít na velké množství aplikací. Jako plněný bambusovými vlákny ho v roce 2004 vyvinuly společnosti Mitsubishi Motors společně s Aichi Industrial Technology a byl nazván „Green plastics“ (viz obr. 2.18). Tento materiál je možné používat na nosné části v interiérech automobilů a již byl využit v konceptu Mitsubishi XC. Vysoká cena zatím brání jeho výraznějšímu rozšíření, ale očekává se cenový pokles pod úroveň PLA a tím i jeho častější aplikace [5], [28].



Obr. 2.18 PBS plněný bambusovými vlákny [28]

PTT (polytrimethylen tereftalát) je lineární aromatický polyester se semikrystalickou nadmolekulární strukturou. Vyrábí se polykondenzací PDO (trimethylen glykolu) s kyselinou tereftalovou. Byl vyvinut již v roce 1941, ale na významu nabývá až v současné době, kdy společnost Dupont vyvinula způsob, kterým lze PDO připravit z přírodních surovin (kvašením škrobové glukózy). [29] Materiál však nevykazuje biodegradibilitu. Svou tuhostí, houževnatostí a teplotní odolností se velmi podobá PET, ale vykazuje lepší zpracovatelnost. Používá se pod obchodním názvem Sorona® na různá vlákna a textilie zpravidla v oděvním průmyslu (viz obr. 2.19). Překážkou by neměla být ani cena, která je velmi srovnatelná s jinak hojně používanými PA6 vlákny [5], [29].

Polyurethany (PUR) jsou poměrně univerzální a hodně používané materiály, proto i zde věda hledá způsoby, jak by mohl být vyráběn ze surovin z obnovitelných zdrojů. PUR se vyrábí z izokyanátů a polyolů (vícemocných alkoholů). Zatímco izokyanát je vždy syntetický, polyoly lze připravit i z přírodních surovin (zejména z ricinového a slunečnicového oleje). Tímto získáme bioplast z určitým podílem surovin z obnovitelných zdrojů, nikoliv však biodegradovatelný. Tento PUR (s přídavkem slunečnicového oleje) vyrábí firma Metzeler pod názvem Rubex – Nawaro[®], ze kterého se vyrábí především matrace [5], [30] (viz obr. 2.20).



Obr. 2.19 Aplikace PTT na cyklistický oděv [29]



Obr. 2.20 Aplikace PUR založeného na přírodní bázi na matrace [30]

Rovněž polymerní materiály na bázi celulózy lze zařadit mezi bioplasty, neboť celulóza je přírodní surovina. Celulózu získáváme zejména z rostlin a dřeva, kde se podílí na stavbě buněčných stěn. Ačkoliv je celulózy v přírodě dostatek, cena polymerních materiálů na bázi celulózy je z důvodu složité výroby poměrně vysoká (přibližně 3x vyšší než PVC). Tyto deriváty celulózy se vyznačují mj. dobrou houževnatostí a vysokým leskem. Do této skupiny patří např. celuloid (první plast v historii - použití na hřebeny, rámečky brýlí aj.), nebo celofán (fólie). Od výrobků na bázi celulózy se pomalu ustupuje, ale přesto tvoří stále vysoký podíl na produkci bioplastů [1], [12], [31].

Bioplasty se jako vědní obor velmi dynamicky rozšiřují a proto vzniká čím dál více nových materiálů, nebo se hledají způsoby přípravy stávajících

materiálů z obnovitelných surovin a hledají se způsoby umožnění biodegradace.

2.1.4 Vliv na životní prostředí a vhodnost biodegradace

Jak již bylo uvedeno výše, je třeba bioplasty citlivě nasazovat tam, kde to bude účelné a ve všech ukazatelích výhodné. Z hlediska množství odpadů je velmi výhodné, že se biodegradabilní polymer rozloží na CO_2 , H_2 a jiné látky, které na Zemi nebudou „překážet“, ale z hlediska skleníkového efektu již tento jev nemusí být v plné míře pozitivní. Zvýšený obsah CO_2 v atmosféře způsobuje globální oteplování a s tím související další enviromentální problémy, proto je snaha snižovat jeho produkci.

Vlivem plastových odpadů na životní prostředí se zabývala již směrnice EU 94/62/EEC z roku 1994, která stanovila následující zásady, jak zmírnit dopad plastových odpadů na životní prostředí [32].

- předcházet tvorbě odpadu
- snažit se o jejich opětovné použití
- v maximální míře recyklovat
- odpady materiálově, nebo energeticky využít

Vliv recyklace je zejména zásadní, jelikož biodegradabilní plasty prakticky nelze recyklovat, tak každým cyklem recyklace u výrobků z ropy je sníženo množství CO_2 , které by se uvolnilo při biodegradaci použitého jednorázového biodegradovatelného výrobku. Je třeba začít již na místě výroby a recyklovat vtokové zbytky atd. Dále je nutné ze strany státu maximálně podporovat sběr tříděného odpadu, nutného k recyklaci. Recyklace PET lahví v ČR již funguje několik let, ale i přesto se k recyklaci vrátí pouze 25% prodaných obalů [24]. Sběr PET lze dále zefektivnit, když se po vzoru SRN zavede zálohování těchto PET lahví. Zálohovaná láhev se pak vrátí obchodníkovi a ten zajistí odvoz k recyklaci. Ostatní termoplasty určené k recyklaci (pytlíky, kelímky aj.) se stejně jako PET lahve umísťují do kontejnerů žluté barvy (mezinárodní značení), ale obce v ČR stále nemají povinnost jimi disponovat. Především v menších obcích pak často nejsou přítomny, nebo jsou omezeny pouze na sběr PET lahví [24].

Materiálové využití plastových odpadů může znamenat buď rozklad na chemicky hodnotné látky, nebo i biodegradaci, kdy získáváme „materiál“ (kompost), který lze použít jako hnojivo. Rozklad na chemicky hodnotné látky probíhá např. depolymerací, zplyňováním, hydrolýzou aj. Získané nízkomolekulární látky pak použijeme k chemickým účelům, nebo opětovné syntéze polymerů [2].

Výhodné je energetické zhodnocení materiálu, kdy je daný odpad spálen. V některých ohledech je více efektivní pěstovat na dané půdě suroviny k výrobě bioplastů, které se po použití (jako plasty) spálí a energie využije, než kdyby se tam pěstovaly plodiny používané jako energetická biomasa a rovnou se spálily. Plast by při biodegradaci uvolnil stejné množství CO₂ jako při spálení, ale s rozdílem, že nebyla získána energie. Při její výrobě běžným způsobem (v tepelných elektrárnách, nebo spálením biomasy) by pak došlo k další produkci CO₂ ve srovnatelné míře. Rovněž konvenční plasty po svém životním cyklu nabízejí nezanedbatelnou energetickou hodnotu [2], [24](viz. tab. 2.3).

Tab. 2.2 Srovnání výhřevnosti bioplastů s běžným PE [5]

druh polymeru	výhřevnost [GJ/t]
polymery na bázi škrobu	13,6
PHB	22
PHV	25
PLA	17,9
PE	43,3

2.2 Polyethylen

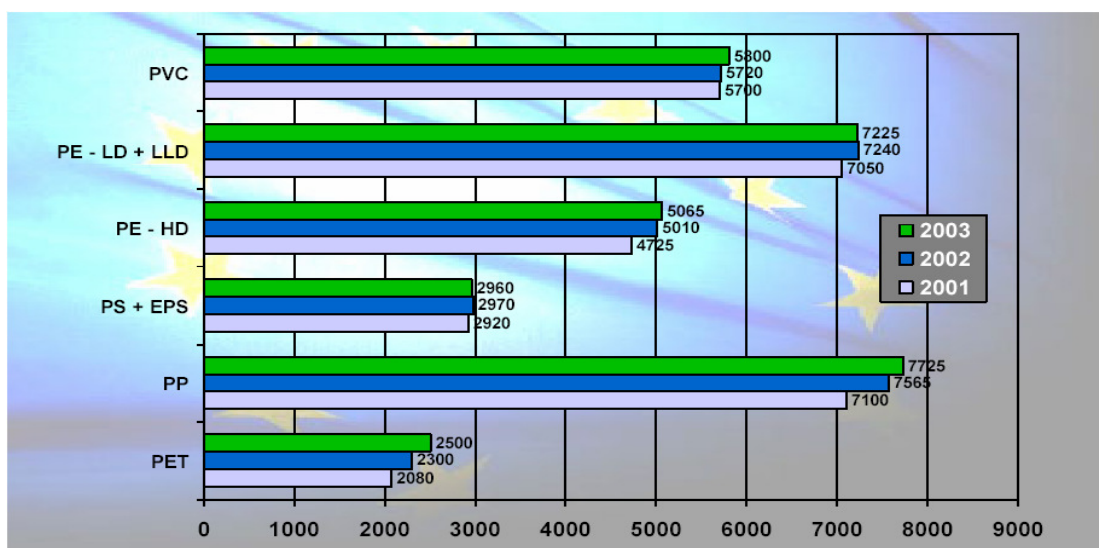
2.2.1 Základní charakteristika

Polyethylen patří do skupiny termoplastů nazývané polyolefiny, která se vyznačuje zejména následujícími vlastnostmi: z hlediska nadmolekulární struktury se jedná o plasty semikrystalické, tj. vykazují určitý náznak uspořádanosti vnitřní struktury (u polyethylenu přibližně od 50% do 80%), vykazují spíše nižší pevnost a tuhost a přijatelnou houževnatost též za záporných teplot (T_g dosahuje až -80 °C). Elektroizolační vlastnosti jsou velmi dobré, nenavlhají a dobře odolávají kyselinám a rozpouštědlům. Nevýhodou

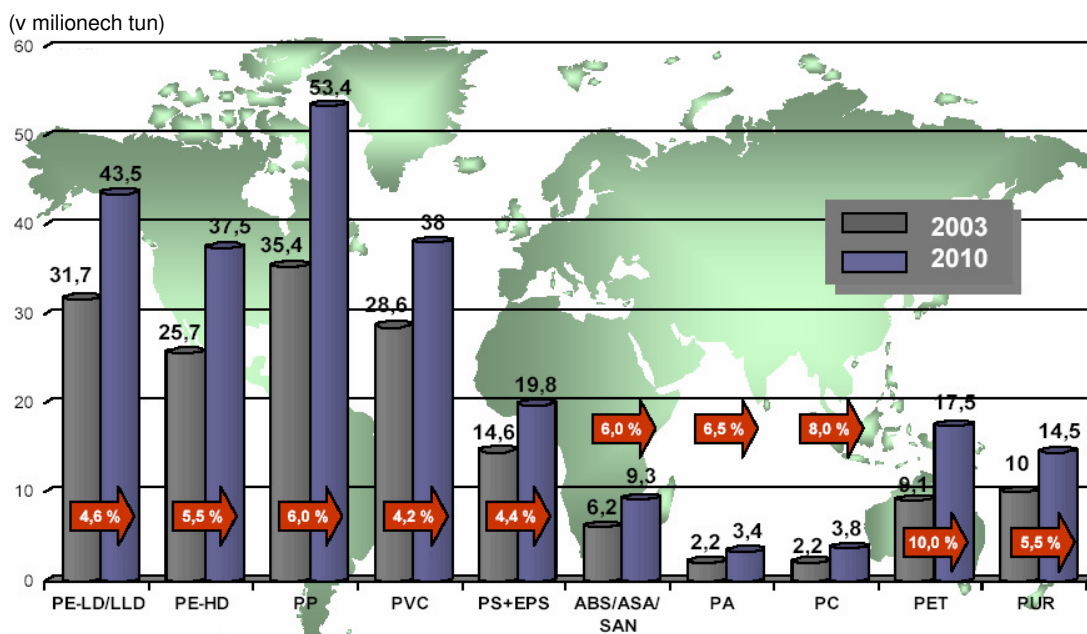
je, že vykazují značný kříp (tečení za studena), jejich odolnost proti povětrnostním vlivům je nízká a rovněž jsou hořlavé [1].

Polyethylen byl vyvinut již v roce 1933, šlo o LDPE připravený radikálovou polymerací a jeho výroba byla zahájena v roce 1938. Postupně byl vyvinut HDPE a dnes se čím dál více používají kopolymery. Vzhledem k jeho vlastnostem a nízké ceně se dá označit za celosvětově nejpoužívanější plast. Jeho výroba činila 57,4 milionů tun v roce 2003, což bylo ještě o polovinu více, než dosahovala produkce polypropylenu [2], [32].

Již od svého objevení je polyethylen trvale předmětem zájmu vědy i průmyslu. V posledních letech roste jeho publicita ještě zřetelněji, sice se používají nově vyvinuté kopolymery na jeho základě, ale zejména v Evropě, kde jsou silná ekologická lobby a jeho poměrně vysoká spotřeba (viz obr. 2.21) se volá po jeho náhradě z odbouratelných materiálů, tím spíše vyrobených z obnovitelných zdrojů. Také prognóza budoucí spotřeby plastů do roku 2010 (viz obr. 2.22) předpokládá meziroční nárůst spotřeby polyethylenu průměrně o 5% , proto je třeba se zároveň věnovat možnosti jeho substituce.



Obr. 2.21 Roční spotřeba běžných plastů v západní Evropě v tisících tun [2]



Obr. 2.22 Prognóza předpokládané světové spotřeby plastů v roce 2010 [2]

Základem polyethylenu je uhlovodíkový řetězec, který je bez bočních substituentů. Kromě homopolymeru se v dnešní době velice často vyrábí kopolymery ethenu s α -olefiny např. 1-buten, nebo 4 methyl-1-penten (viz tab. 2.2). Tyto kopolymery nazýváme lineární nízkohustotní polyethylen s označením LLDPE [32].

Tab 2.3 strukturní vzorec PE a jeho kopolymerů [32]

homopolymer PE	$[-CH_2-CH_2-]_n$
kopolymer s 1-butenem	$\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ C_2H_5 \end{array} \right]_n$
kopolymer s 4 methyl-1-pentenem	$\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ CH_2 \\ \\ CH \\ / \quad \backslash \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array} \right]_n$

Díky rozmanité škále výrobních postupů získáváme polyethylen s různými vlastnostmi. Podle způsobu větvení řetězců dostáváme PE s různým stupněm krystalinity. Krystalinitu u PE vyjadřuje i hustota, neboť hmotnost amorfnní složky je nižší ($0,855 \text{ kg.m}^{-3}$) oproti krystalické (1 kg.m^{-3}). V případě krátkého a početného větvení řetězců jsou tvary makromolekul

velmi nepravidelné a nelze je v prostoru v dostatečné míře „srovnat“ vzniká tak nízkohustotní LDPE, naopak v případě dostatečně dlouhých a málo větvených řetězců vzniká vysokohustotní HDPE [32] (viz obr. 2.23).

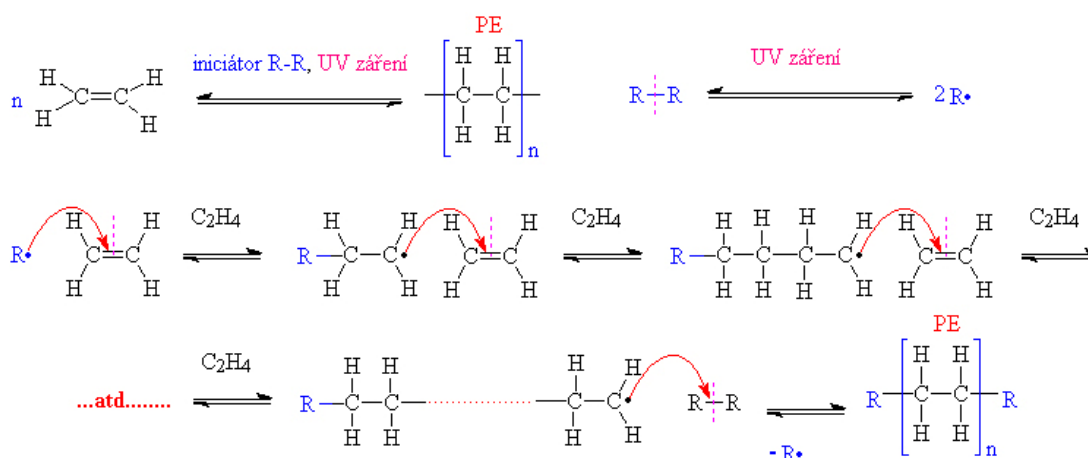


Obr. 2.23 Stuktura větvení makromolekul PE: 1- HDPE, 2-LDPE [32]

2.2.2 Výroba PE

LDPE se vyrábí radikálovou polymerací za teplot kolem 200°C a velmi vysokých tlaků (cca. 150-300 MPa). Jako katalyzátor byl zpočátku používán kyslík, ale v dnešní době se používají organické katalyzátory (různé druhy peroxidů). Principem radikálové polymerace je přenos radikálu na polymer [33] (viz obr. 2.24).

V současné době se na výrobu PE radikálovou polymerací používá autoklávů (intermolekulární přenos radikálů-dlouhá větvení) nebo trubkových reaktorů (intramolekulární přenos radikálů na vlastní řetězec-krátké větvení).



Obr. 2.24 Radikálová polymerace [33]

Hlavní částí trubkového reaktoru je velmi dlouhá chlazená trubka (500 – 1600 m). Do této trubky je kompresory vháněn ethen o vysokém tlaku. V určitých místech jsou vysokotlakými tryskami vháněny katalyzátory a regulátory molekulové hmotnosti a dochází k polymeraci. Polymerizační doba je v řádu sekund až minut, ale celá dávka ethenu se nepřemění na polyethylen. Je tedy třeba nepřeměněný zbytek recyklovat (dát znovu do oběhu) a vyloučený PE od něj oddělit, dodat mu aditiva, barviva, antioxidanty a.j. Posledním krokem je vytlačení taveniny a granulace [32].

Uspořádání autokávové linky je velmi podobné. Provozní tlaky i teploty jsou přibližně o čtvrtinu nižší, konverze ethenu na PE je zhruba poloviční (zbytek je nutno recyklovat). Autokláv je zároveň chlazen studeným ethenem a zároveň vyhříván reakčním teplem polymerizace. Distribuce molekulové hmotnosti je v případě autoklávu v daleko širším rozmezí, než u polymerů vyrobených metodou trubkových reaktorů, tzn. lze dosáhnout homogennějších vlastností [32].

HDPE lze vyrábět třemi různými metodami polymerace - roztokový, suspenzní nebo v plynné fázi. Níže uvedená tabulka (viz tab. 2.3) znázorňuje základní parametry charakteristické pro jednotlivé metody výroby PE.

Tab. 2.3 Parametry metod výroby HDPE [32]

Metoda	Suspenzní	Roztokový	Plynná fáze
Teplota [°C]	85-110	140-300	90-100
Tlak [Mpa]	2-3	3-20	1-2
Konverze [%]	95-98	95	2

Při výrobě lze používat různé katalyzátory vyvinuté různými firmami, ale nejčastěji se používají tzv. Zieglerovy - Nattovy katalyzátory. Jde o organikové katalyzátory na bázi titanu a hliníku, umožňující polymeraci ethylenu při atmosférickém tlaku. Tyto katalyzátory jsou také velice významné při výrobě polypropylenu (odměněno Nobelovou cenou) [34].

Výroba PE suspenzním způsobem je umožněna srážecí polymerací ethenu ze suspenze při teplotách, kdy se polymer v rozpouštědle nerozpouští. Jako rozpouštědla můžeme použít lehké nebo těžké uhlovodíky a volíme teplotu polymerace níže, než je teplota tání daného polymeru. Vlastní výroba může probíhat např. ve „smyčkovém reaktoru“, kde na délce

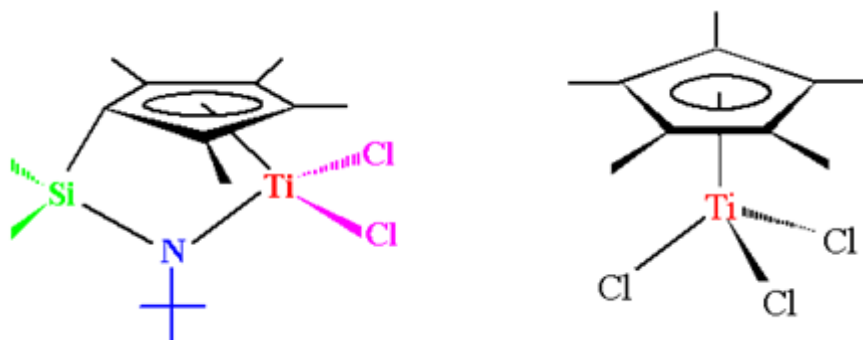
ca. 200 m cirkuluje PE suspenze rychlostí $5 - 12 \text{ m.s}^{-1}$. Potřebné suroviny (ethen, katalyzátor apod.) jsou dodávány do reaktoru a tam setrvají až 2 hodiny. Nejtěžší částice se sedimentují v dolních částech reaktoru a po zahřátí dané suspenze se vlivem nízké teploty varu rozpouštědlo odpaří a vzniká HDPE [32].

Roztokový způsob je založen na principu, že PE se při vyšší teplotě (blízké T_m) v určitých uhlovodících rozpouští a tvoří roztok, vyšším tlakem je zajištěno, že nedojde k separaci fází. Jsou použity Zieglerovy katalyzátory a H_2 jako regulátor molekulové hmotnosti. Zhruba po 10 minutách opouští roztok reaktor a obsahuje kolem 25% polymeru HDPE, z něhož je odstraněno rozpouštědlo a katalyzátor, zbytek je zrecyklován (jde znovu do reaktoru) [32].

Při polymeraci HDPE v plynné fázi není přítomno žádné kapalné médium, odpadají tak problémy s recyklací rozpouštědla. Ethylen je polymerován ve fluidní vrstvě v plynné fázi. Katalyzátory lze použít různé (často kombinace Al a Cr), ale zpravidla jsou velice účinné (běžný je i poměr 1/1 000 000). Vyrábí se prostřednictvím věžových reaktorů, kde spodní částí vstupuje monomer a boční částí vstupuje katalyzátor. Práškový PE je pak vyháněn ethylenem z reaktoru, kde dojde k homogenizaci a přidání aditiv [32].

Zvláštním druhem jsou PE vyráběné pomocí tzv. metallocenových katalyzátorů (viz obr. 2.25). Jejich intenzivním výzkumem se v České republice zabývá Výzkumný ústav anorganické chemie v Ústí nad Labem. Tyto katalyzátory umožňují polymeraci i kopolymeraci olefinů a jiných látek.

Společnou vlastností a zároveň předností metallocenových katalyzátorů je skutečnost, že lze jejich katalytické vlastnosti velice jemně ovlivňovat pomocí substituentů na cyklopentadienylovém kruhu. Následné zásahy do struktury katalyzátoru se poté promítnou do vlastností vznikajícího polymeru, jakými jsou např. molekulová hmotnost. Možnost kontroly těchto parametrů na úrovni molekuly katalyzátoru umožňuje připravovat polymery požadovaných fyzikálně-chemických vlastností [35].



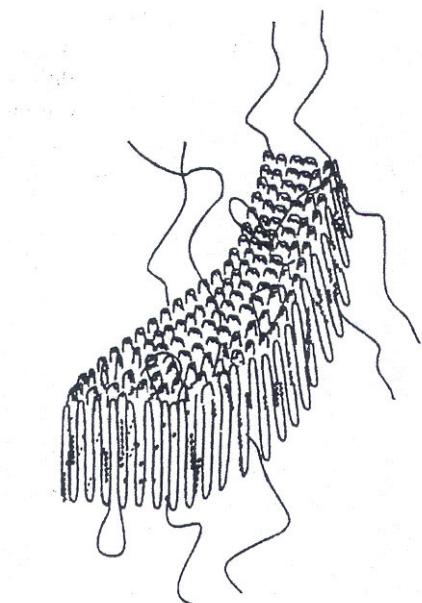
Obr. 2.25 Příklady struktury metallocenových katalyzátorů [35]

2.2.3 Nadmolekulární struktura

Nadmolekulární struktura je určena uspořádáním makromolekuly, termodynamickým stavem a rovněž časem, neboť ustálení do rovnovážného stavu není okamžité. Krystalizace se může vysvětlovat pomocí dvou teorií: lamelární teorie, která předpokládá přítomnost jediné fáze (krystalické), jejíž struktura není plně uspořádaná a micelární teorie předpokládající dvě fáze a to uspořádanou (krystalitu) a amorfní, která ji obklopuje [1].

Krystalizace zpravidla začíná tvorbou krystalizačních zárodků (nukleací), nejčastěji heterogenní nukleací, která probíhá za přítomnosti cizích látek, jako jsou nečistoty, vlákna nebo různá plniva, která mohou fungovat jako nukleační činidla, tím ovlivňovat stupeň krystalinity a tedy i mechanické vlastnosti. Homogenní nukleace (bez cizích příměsí) nelze v praxi docílit. Monokrystaly polymeru mají tvar lamel, v kterých se skládají řetězce makromolekul (viz obr. 2.26). Jelikož tyto lamely nejsou zcela dokonalými krystaly, říká se jím krystality [1], [26], [36].

Při ideálně pomalém tuhnutí polymeru vznikají sférolity (souměrné útvary), které jsou tvořeny seskupením mnoha krystalických lamel. Jejich rozměry (v řádu jednotek-desítek μm), uspořádání a množství, mají vliv na výsledný vzhled a mechanické vlastnosti materiálu. Sférolity se rozpadají při zahřátí nad teplotu tání T_m (čím dokonalejší krystalické uspořádání, tím vyšší je T_m , ale vždy vyšší než teplota krystalizace, neboť pro započetí krystalizace je třeba materiál podchladit). Při růstu sférolitů jsou podíly nekystalizující hmoty vytlačovány na hranice sférolitů a tam se pak vytvoří tenká vrstvička jiného složení, než jsou sférolity a vlivem heterogenity materiálu, tam může dojít k trhlinkám a jiným negativním jevům [1], [26], [36].



Obr.2.26 Schéma krystalické lamely tvořené skládanými řetězci [26]

2.2.3 Vlastnosti a použití PE

Vzhledem ke svým vlastnostem je PE celosvětově nejpoužívanějším plastem [2]. Lze ho zpracovávat všemi běžnými metodami pro termoplasty, lze ho vstříkovat, vytlačovat, atd. Velice časté užití nalézá v obalové technice, ať už jde o fólie a z nich vyráběné tašky, či pytlíky, nebo vyfukované nádoby. V průmyslových aplikacích se PE používá tam, kde nevadí jeho snížené mechanické vlastnosti, ale naopak s výhodou ho využíváme tam, kde použijeme jeho netečnost vůči chemikáliím, nebo vynikající houževnatost (viz. obr. 2.27). Rovněž palivové nádrže se vyrábí z PE (nutná antistatická úprava) [36].



Obr. 2.27 Aplikace PE na rodeový kajak [37]

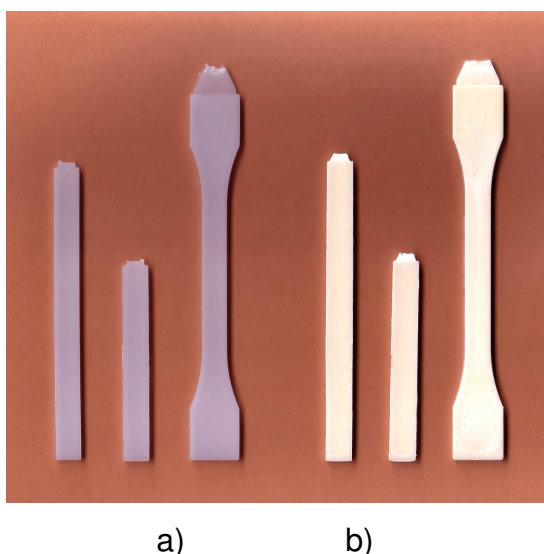
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Jak již bylo uvedeno výše, o biodegradabilních plastech je známo, že působením vhodných biologických činitelů mohou ve velmi krátké době rozložit na přírodní látky a ztratit tak nejen veškeré užité vlastnosti, ale též soudržnost. V běžných podmínkách při standardním prostředí (dle ČSN EN ISO 291 [38]) je rychlost biodegradace výrazně pomalejší. Cílem experimentální části diplomové práce je zhotovení zkušebních vzorků biopolymeru a konvenčního polymeru (na bázi ropy) a na základě laboratorních měření vzájemně porovnávat jejich vlastnosti v závislosti na čase (po dobu 2 měsíců), přičemž zkušební vzorky byly po tuto dobu vystaveny standardnímu prostředí dle ČSN EN ISO 291.

3.1 Zhotovení zkušebních těles

3.1.1 Zhotovení zkušebních těles z biopolymeru

Zkušební tělesa (viz obr. 3.1a) byla vyrobena na vstřikovacím stroji Engel ES 25/50 (viz obr. 3.2) a byla zhotovena v rozměrech dle požadavků norem pro jednotlivé zkoušky a podle technologických podmínek uvedených v tab. 3.1. K výrobě zkušebních těles byla použita univerzální dvoudesková forma s výměnnou kotevní deskou tvárnice umožňující výrobu těles různých tvarů v souladu s mezinárodními standardy. Tvarové části formy byly temperovány vodou cirkulující v temperačních kanálech formy.



Obr. 3.1

a) Zkušební tělesa z biopolymeru (PSM HL 103)

b) Zkušební tělesa konvenčního polymeru (PE Liten BB 29)



Obr. 3.2 Vstřikovací stroj Engel ES 25/50

Tab. 3.1 Technologické podmínky vstřikování PSM HL 103

parametr / jednotka	hodnota
teplota v I. pásmu stroje [°C]	150
teplota v II. pásmu stroje [°C]	130
teplota v III. pásmu stroje [°C]	110
proud na trysce [A]	0,5
doba vstřiku a dotlaku [s]	15
doba chlazení [s]	25
doba plastikace [s]	10
celková doba cyklu [s]	60
vstřikovací tlak [MPa]	5
uzavírací tlak [MPa]	14
teplota temperačního média [°C]	50

K výrobě zkušebních těles z bioplastu byl použit materiál PSM[®] HL 103 od společnosti Wuan Huali. Tento materiál je bioplastem na bázi škrobu, pochází výhradně z přírodních surovin (kukuřičný škrob aj.) a je schopen biodegradace ve velmi rychlém čase. Podle údajů výrobce je v ideálně biodegradabilním prostředí schopen se ze 70% rozložit za 90 dní. Mimo jiné se vyznačuje dobrou odolností proti působení vody a olejů a dobrou teplotní stabilitou. Zpracovatelnost je velmi dobrá, je určen především pro výrobu dílů vstřikováním a aplikovaný je většinou na díly se zkrácenou životností (talíře, balení potravin aj.). Jeho vlastnosti jsou uvedeny v tab. 3.2. Nespornou výhodou tohoto materiálu je rovněž jeho příznivá cena. Díky nové

technologii výroby, jež je přísně utajena, došlo ke snížení ceny až pod 1 € / kg, což je přibližně 2x méně, než u konkurenčních výrobků [4]

Tab. 3.2 Materiálové vlastnosti PSM HL 103, přeloženo dle [4]

veličina	jednotka	hodnota	standard	podmínky
index toku taveniny (MFR)	[g/10min]	0,4 - 2	ISO 1133	190 °C, 2,16 kg
teplota tání T_m	[°C]	150-160	ISO 11357	10 °C/min
teplota krystalizace T_c	[°C]	110 - 120	ISO 11357	10 °C/min
teplota měknutí podle Vicata	[°C]	≥ 125	ISO 306	A120
tvarová stálost za tepla (HDT)	[°C]	75	ISO 75	1,8 MPa
napětí na mezi pevnosti v tahu	[MPa]	8,42	ISO 527	50 mm/min
napětí na mezi kluzu v tahu	[MPa]	8,41	ISO 527	50 mm/min
modul pružnosti v tahu	[MPa]	1726	ISO 527	50 mm/min
deformace při přetržení	[%]	25,6	ISO 527	50 mm/min
mez pevnosti v ohybu	[MPa]	11,9	ISO 178	2 mm/min
modul pružnosti v ohybu	[MPa]	1380	ISO 178	2 mm/min
vrubová houževnatost Izod	[kJ/m ²]	1,95	ISO 180	ISO 180/1eA

3.1.2 Zhotovení zkušebních těles z PE

Na zkušební tělesa zhotovená z PE (viz obr. 3.1b) byl použit materiál Liten BB 29 od společnosti Unipetrol. Tento materiál je určený pro zpracování vyfukováním a vytlačováním. Je velmi dobře zpracovatelný, vykazuje dobrou houževnatost, tuhost a odolnost vůči chemikáliím. Je vhodný pro výrobu dutých předmětů do objemu 120 litrů, jako jsou lahve, kanystry, sudy, trubky pro beztlaké aplikace, apod. Jeho vlastnosti jsou uvedeny v tab. 3.3. Tato zkušební tělesa byla vyrobena rovněž na vstřikovací stroji Engel ES 25/50 a zhotovena v rozměrech dle požadavků norem pro jednotlivé zkoušky a podle technologických podmínek v tab. 3.4.

Tab. 3.3 Materiálové vlastnosti PE Liten BB 29 [39]

veličina	jednotka	hodnota	standard	podmínky
index toku taveniny (MFR)	g/10 min	0,7	ISO 1133	190/5
hustota	kg/m ³	950	ISO 1183	ISO 1872 - 1
napětí na mezi kluzu v tahu	MPa	25	ISO 527	50 mm/min
deformace na mezi kluzu v tahu	%	9	ISO 527	50 mm/min
modul pružnosti v ohybu	MPa	1050	ISO 178	2mm/min
vrubová houž. Charpy 23 °C	kJ/m ²	12	ISO 179	ISO 179/1eA
vrubová houž. Charpy -50 °C	kJ/m ²	6	ISO 179	ISO 179/1eA
teplota měknutí dle Vicata	°C	125	ISO 306	A120
tvrdost Shore D	-	60	ISO 868	-

Tab. 3.4 Technologické podmínky vstřikování PE

parametr / jednotka	hodnota
teplota v I. pásmu stroje [°C]	160
teplota v II. pásmu stroje [°C]	140
teplota v III. pásmu stroje [°C]	120
proud na trysce [A]	0,5
doba vstřiku a dotlaku [s]	15
doba chlazení [s]	25
doba plastikace [s]	12
celková doba cyklu [s]	60
vstřikovací tlak [MPa]	6
uzavírací tlak [MPa]	14
teplota temperačního média [°C]	50

3.2 Hodnocení vlastností jednotlivých polymerů

Po uvážení vhodnosti a dostupnosti jednotlivých metod hodnocení vlastností polymerů byly zvoleny následující zkoušky, které byly v průběhu období dvou měsíců prováděny na zkušebních vzorcích:

- stanovení tahových vlastností
- stanovení ohybových vlastností

- stanovení rázových vlastností
- stanovení tvrdosti
- stanovení reologických (tokových) vlastností
- stanovení teploty měknutí podle Vicata
- stanovení termických analýz (DMA a DSC)
- studium nadmolekulární struktury polarizačním mikroskopem

Princip a podmínky stanovení experimentálně zjišťovaných vlastností materiálů v závislosti na čase jsou uvedeny v kapitolách 3.2.1 až 3.2.8. Vzhledem k předpokladu, že materiál by mohl i v prostředí dle ČSN ISO 291 degradovat, byla veškerá měření na materiálu PSM HL 103 prováděna s týdenní periodou. U materiálu PE Liten BB 29 se v tomto časovém horizontu a prostředí nepředpokládaly výraznější změny vlastností a veškerá měření byla prováděna pro porovnání s dvoutýdenní periodou. Výpočet středních hodnot a směrodatných odchylek byl prováděn dle ČSN ISO 2602 [40] a uvádějí jej rovnice 3.1 a 3.2.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (3.1)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3.2)$$

kde je:

\bar{x} ... střední hodnota výběru
 x_i ... dílčí hodnota i-tého prvku výběru
 n ... počet prvků výběru

3.2.1 Stanovení tahových vlastností

Měření tahových vlastností zkušebních vzorků bylo provedeno na víceúčelovém trhacím zařízení Hounsfield H10KT se snímací hlavou měřící sílu do velikosti 10 kN (viz obr. 3.3).



Obr. 3.3 Trhací zařízení Hounsfield H10KT

Postup měření byl v souladu s normou ČSN EN ISO 527-1,2 [41] . Po upnutí vzorku do upínacích čelistí byl vzorek tahově namáhán v podélné ose tak, že horní čelist se pohybovala předepsanou konstantní rychlostí vzhůru a stanovila se závislost změny délky vzorku na síle, která byla vyvinuta, resp. závislost napětí na deformaci vzorku. Měření probíhalo do okamžiku přetržení zkušebních těles. Podmínky stanovení tahových vlastností jsou uvedeny v tab. 3.5.

Tab. 3.5 Podmínky měření tahových vlastností

norma:	ČSN EN ISO 527 – 1, 2
materiál testovaných vzorků:	PSM HL 103
	PE Liten BB 29
rozměry testovaných vzorků:	1A dle ISO 527
podmínky kondicionace:	dle ČSN ISO 291
rychlost zatěžování:	50 mm/min
vzdálenost měřená průtahoměrem:	50 mm

Střední hodnoty naměřených veličin zaznamenaných programem QMAT (v. 3.89): napětí na mezi kluzu, na mezi pevnosti v tahu a při přetržení, včetně hodnot příslušných deformací jsou se směrodatnými

odchylkami uvedeny v tab. 3.6 až tab. 3.7 pro jednotlivé měřené materiály odděleně.

Tab. 3.6 Výsledky měření tahových vlastností materiálu PSM HL 103

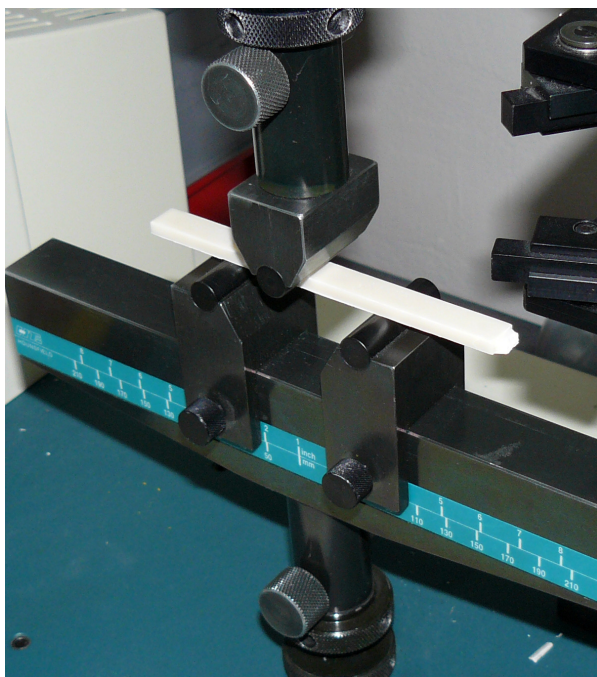
PSM HL 103			
týden	$\sigma_y = \sigma_m$ [MPa]	$\varepsilon_y = \varepsilon_m$ [%]	σ_B [MPa]
1.	9,62±0,12	0,12 ± 0,08	9,22 ± 0,22
2.	9,75±0,46	0,10 ± 0,02	9,41 ± 0,47
3.	9,86±0,24	0,25 ± 0,13	9,33 ± 0,47
4.	9,56±0,50	0,19 ± 0,17	9,30 ± 0,49
5.	10,61±0,26	0,52 ± 0,21	10,25 ± 0,26
6.	10,23±0,17	0,14 ± 0,16	9,76 ± 0,31
7.	9,91±0,50	0,28 ± 0,27	9,51 ± 0,57
8.	10,23±0,04	0,46 ± 0,26	9,65 ± 0,20

Tab. 3.7 Výsledky měření tahových vlastností materiálu PE Liten BB 29

PE Liten BB 29			
týden	$\sigma_y = \sigma_m$ [MPa]	$\varepsilon_y = \varepsilon_m$ [%]	σ_B [MPa]
1.	28,43 ± 0,51	8,50 ± 0,08	22,47 ± 0,58
3.	27,64 ± 0,36	8,93 ± 0,02	22,45 ± 0,93
5.	28,47 ± 0,15	8,77 ± 0,13	22,14 ± 0,56
7.	28,41 ± 0,47	7,60 ± 0,17	23,45 ± 1,17

3.2.2 Stanovení ohybových vlastností

Měření ohybových vlastností zkušebních vzorků bylo provedeno na víceúčelovém trhačím zařízení Hounsfield H10KT se snímací hlavou měřící sílu do velikosti 500 N. Postup měření byl v souladu s normou ČSN EN ISO 178 [42]. Zkušební těleso bylo umístěno jako nosník na dvou podpěrách (vzdálenost podpěr 64 mm) a zatěžováno konstantní rychlostí trnu působícího uprostřed rozpětí podpěr (viz obr. 3.4) tak dlouho, dokud deformace nedosáhla předem stanovené hodnoty (11,5 %). Podmínky stanovení tahových vlastností jsou uvedeny v tab. 3.8.



Obr. 3.4 Nástavec na měření ohyb. vlastností na zařízení Hounsfield H10KT

Tab. 3.8 Podmínky měření ohybových vlastností

norma:	ČSN EN ISO 178
materiál testovaných vzorků:	PSM HL 103
	PE Liten BB 29
rozměry testovaných vzorků:	120 x 10 x 4 mm
způsob kondicionace:	dle ČSN ISO 291
rychlost zatěžování:	2 mm/min
vzdálenost podpěr:	64 mm

Měřené hodnoty závislosti napětí na deformaci byly zaznamenány programem QMAT (v. 3.89). Střední hodnoty modulů pružnosti a meze pevnosti v ohybu včetně směrodatných odchylek jsou pro jednotlivé materiály zaneseny v tab. 3.9 až tab. 3.10. Modul pružnosti v ohybu E_f byl vypočten podle vztahu 3.3.

$$E_f = \frac{\sigma_{0,25\%} - \sigma_{0,05\%}}{\varepsilon_{0,25\%} - \varepsilon_{0,05\%}} \quad (3.3)$$

kde je:

$\varepsilon_{0,25}$... hodnota deformace 0,25%

$\varepsilon_{0,05}$... hodnota deformace 0,05%

$\sigma_{0,25}$... hodnota napětí při deformaci $\varepsilon_{0,25}$ [MPa]

$\sigma_{0,05}$... hodnota napětí při deformaci $\varepsilon_{0,05}$ [MPa]

Tab. 3.9 Výsledky měření ohybových vlastností materiálu PSM HL 103

PSM HL 103		
týden	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]
1.	1493,32 ± 94,82	17,71 ± 0,12
2.	2211,90 ± 48,62	19,93 ± 0,19
3.	1975,80 ± 10,26	19,15 ± 0,40
4.	2000,78 ± 60,69	19,42 ± 0,47
5.	2182,24 ± 44,81	19,96 ± 0,61
6.	2098,15 ± 45,93	19,70 ± 0,17
7.	2069,46 ± 36,20	19,48 ± 0,52
8.	2085,85 ± 33,68	19,51 ± 0,56

Tab. 3.10 Výsledky měření ohybových vlastností materiálu PE Liten BB 29

PE Liten BB 29		
týden	E_f [MPa]	σ_{fM} [MPa]
1.	702,44 ± 26,70	23,19 ± 0,27
3.	653,27 ± 34,25	22,13 ± 0,34
5.	697,76 ± 5,74	22,24 ± 0,19
7.	645,34 ± 15,21	21,75 ± 0,37

3.2.3 Stanovení rázových vlastností

Pro stanovení rázových vlastností zkušebních vzorků byla zvolena metoda Izod. Tato metoda je vhodná ke zkoumání rázového chování zkušebních těles za definovaných podmínek rázu, případně k posouzení křehkosti a houževnatosti. Výsledky jsou ovlivněny strukturou materiálu, případnou přítomností a tvarem vrubu, rázovou rychlostí, druhem kondicionace aj. Měření byla provedena na zařízení Resil 5.5 (viz obr. 3.5).

Postup měření byl v souladu s normou ČSN EN ISO 180 [43]. Zkušební tělesa opatřena vrubem typu A (vzhledem k houževnatosti materiálu) byla v upínací stoličce umístěna jako svislý vetknutý nosník a přerážena úderem rázového kladiva. Směr nárazu byl veden na užší stranu s vrubem v dané vzdálenosti od osy vrubu a zaznamenávána byla energie potřebná k přerážení tělesa



Obr. 3.5 Zařízení Resil 5.5

. Hodnocení vrubové houževnatosti výstřiků kondicionovaných při standardním prostředí bylo vzhledem k možné aplikaci výrobků biopolymeru doplněno o měření vrubové houževnatosti výstřiků kondicionovaných za nízkých teplot (-15 °C). Po vyjmutí z tohoto prostředí byla zkušební tělesa bezprostředně zkoušena ve standardním prostředí. Aby hodnoty absorbované energie při přeražení zkušebních vzorků ležely ve stanovených mezích (10-80 % nominální energie) bylo k přeražení zkušebních těles z materiálu PSM HL 103 použito kladivo s nominální energií 0,5 J a k přeražení zkušebních těles z materiálu PE Liten BB 29 bylo použito kladivo s nominální energií 2 J. Podmínky měření jsou uvedeny v tab. 3.11. Před vlastním měření byla provedena korekce na odpor vzduchu a naměřené hodnoty disipovaných energií spotřebovaných na přeražení zkušebních těles byly odečítány přímo ze zařízení. Hodnoty vrubových houževnatostí Izod pak byly vypočteny dle rovnice 3.4 a jejich střední hodnoty včetně směrodatných odchylek jsou pro oba materiály a způsoby kondicionace zaneseny v tab. 3.12 až tab. 3.15.

$$a_{IA} = \frac{E_C}{h \cdot b_A} \times 10^3 \quad (3.4)$$

kde je:

a_{IA} ... je vrubová houževnatost Izod pro tělesa opatřená vrubem A [$\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$]

E_C ... je korigovaná energie při přeražení zkušebního tělesa [J]

h ... je tloušťka zkušebního tělesa [mm]

b_A ... je šířka zkušebního tělesa pod vrubem [mm]

Tab. 3.11 Podmínky měření vrubové houževnatosti

metoda:	Izod
norma:	ČSN EN ISO 180
materiál testovaných vzorků:	PSM HL 103
	PE Liten BB 29
rozměry testovaných vzorků:	80 x 10x 4 mm; vrub A
druh rázu:	rovnoběžný na užší stranu vzorku
podmínky kondicionace:	23/50
	-15/50
nominální energie kladiva	0,5 J
	2 J

Tab. 3.12 Střední hodnoty vrubové houževnatosti Izod a jiných naměřených veličin u materiálu PSM HL 103 v závislosti na době od výroby (v týdnech) při teplotě 23 °C

PSM HL 103			
kondicionace		23/50	
nominální energie kladiva		0,5J	
týden	Ec [J]	a _{iA} [kJ.m ⁻²]	v [m.s ⁻²]
1.	0,054 ± 0,002	1,68 ± 0,07	3,429 ± 0,009
2.	0,053 ± 0,001	1,66 ± 0,04	3,427 ± 0,005
3.	0,054 ± 0,004	1,67 ± 0,14	3,454 ± 0,006
4.	0,053 ± 0,002	1,66 ± 0,07	3,432 ± 0,021
5.	0,055 ± 0,003	1,73 ± 0,11	3,435 ± 0,029
6.	0,053 ± 0,002	1,81 ± 0,10	3,429 ± 0,004
7.	0,055 ± 0,003	1,49 ± 0,06	3,435 ± 0,003
8.	0,058 ± 0,003	1,65 ± 0,04	3,432 ± 0,005

Tab. 3.13 Střední hodnoty vrubové houževnatosti Izod a jiných naměřených veličin u materiálu PSM HL 103 v závislosti na době od výroby (v týdnech) při teplotě -15 °C

PSM HL 103			
kondicionace		-15/50	
nominální energie kladiva		0,5J	
týden	Ec [J]	a _{iA} [kJ.m ⁻²]	v [m.s ⁻²]
1.	0,054 ± 0,002	1,69 ± 0,06	3,434 ± 0,016
2.	0,055 ± 0,003	1,71 ± 0,09	3,444 ± 0,026
3.	0,061 ± 0,002	1,91 ± 0,07	3,459 ± 0,006
4.	0,057 ± 0,001	1,78 ± 0,05	3,423 ± 0,007
5.	0,058 ± 0,001	1,81 ± 0,02	3,426 ± 0,004
6.	0,055 ± 0,004	1,71 ± 0,06	3,434 ± 0,016
7.	0,060 ± 0,003	1,88 ± 0,07	3,429 ± 0,003
8.	0,067 ± 0,002	2,09 ± 0,06	3,429 ± 0,005

Tab. 3.14 Střední hodnoty vrubové houževnatosti Izod a jiných naměřených veličin u materiálu PE Liten BB 29 v závislosti na době od výroby (v týdnech) při teplotě 23 °C

PE Liten BB 29			
kondicionace		23/50	
nominální energie kladiva		2J	
týden	Ec [J]	a _{iA} [kJ.m ⁻²]	v [m.s ⁻²]
1.	0,844 ± 0,057	26,36 ± 1,79	3,430 ± 0,009
3.	0,784 ± 0,035	24,51 ± 1,11	3,451 ± 0,012
5.	0,823 ± 0,039	25,73 ± 1,23	3,453 ± 0,004
7.	0,812 ± 0,021	25,39 ± 0,64	3,451 ± 0,003

Tab. 3.15 Střední hodnoty vrubové houževnatosti Izod a jiných naměřených veličin u materiálu PE Liten BB 29 103 v závislosti na době od výroby (v týdnech) při teplotě -15 °C

PE Liten BB 29			
kondicionace		-15/50	
nominální energie kladiva		2J	
týden	Ec [J]	a _{iA} [kJ.m ⁻²]	v [m.s ⁻²]
1.	0,588 ± 0,023	18,38 ± 0,70	3,454 ± 0,014
3.	0,615 ± 0,056	19,21 ± 1,76	3,456 ± 0,004
5.	0,599 ± 0,049	18,71 ± 1,54	3,456 ± 0,004
7.	0,615 ± 0,039	19,21 ± 1,21	3,451 ± 0,004

3.2.4 Stanovení tvrdosti

Měření tvrdosti zkušebních vzorků bylo provedeno na tvrdoměru Shore (viz obr. 3.6). Podle normy byla zvolena metoda „D“, neboť metoda „A“ je vhodná spíše pro měkké materiály a naměřené hodnoty tvrdosti ležely v oblasti, kde již je třeba užít metodu „D“.

Postup měření byl v souladu s normou ČSN EN ISO 868 [43]. Zkušební těleso bylo umístěno na rovné a tvrdé podložce. Kolmo k jeho povrchu byla přitlačena opěrná patka tvrdoměru, kterou přesahuje pružně uložený hrot a silou pružiny se vtlačil do vzorku. Pružina má kalibrovanou tuhost a velikost síly, kterou hrot na těleso působí je pak dána hloubkou vniknutí a charakterizuje jí rovnice 3.5. Hodnota tvrdosti je odečítána po 1 s přímo ze zařízení. Tato hodnota je nepřímo úměrná hloubce vtlačení hrotu a závisí na mnoha parametrech. Vzhledem k těmto skutečnostem nelze

nalézt jednoduchý vztah mezi výsledky získanými na jiném typu tvrdoměru a na zařízení Shore D.



Obr. 3.6 Tvrdoměr Shore D s vodícím stojánkem

Měření probíhalo na deseti místech vzorku ve vzdálenosti min. 12 mm od okraje vzorku a vzdálenost jednotlivých vpichů mezi sebou byla minimálně 6 mm. Rovněž aby byla dosažena normovaná minimální tloušťka 6 mm, bylo provedeno trojnásobné vrstvení zkušebních těles. Pro vyšší přesnost měření byl tvrdoměr umístěn ve stojanu, který zajišťoval jeho přesné vedení, kolmost hrotu na měřený vzorek a zajistil i dostatečný přítlak (50 N). Podmínky tohoto měření jsou uvedeny v tab. 3.6.

$$F = 445 H_D \quad (3.5)$$

kde: F je síla [mN]

H_D je hodnota tvrdosti změřená tvrdoměrem Shore D

Tab. 3.16 Podmínky měření tvrdosti

metoda:	Shore D
norma:	ČSN EN ISO 868
materiál testovaných vzorků:	PSM HL 103
	PE Liten BB 29
rozměry testovaných vzorků:	50 x 50 x 2 mm
způsob kondicionace:	dle ČSN ISO 291
doba odečtu tvrdosti po:	1s

Střední hodnoty tvrdosti Shore D včetně jejich směrodatných odchylek jsou uvedeny v tab. 3.17 - 3.18

Tab. 3.17 Střední hodnoty tvrdosti Shore D u PSM HL 103 v jednotlivých týdnech

PSM HL 103	
týden	tvrdost Shore D
1.	$60,8 \pm 0,4$
2.	$63,8 \pm 0,7$
3.	$61,5 \pm 0,4$
4.	$61,9 \pm 0,9$
5.	$62,2 \pm 0,7$
6.	$61,2 \pm 0,3$
7.	$62,0 \pm 1,0$
8.	$67,1 \pm 0,6$

Tab 3.18 Střední hodnoty tvrdosti Shore D u PE Liten BB 29 v jednotlivých týdnech

PE Liten BB 29	
týden	tvrdost Shore D
1.	$59,5 \pm 1,0$
3.	$58,6 \pm 1,4$
5.	$57,5 \pm 1,1$
7.	$61,9 \pm 1,1$

3.2.5 Stanovení reologických (tokových) vlastností

Vzhledem k zadání této diplomové práce byly porovnávány tokové vlastnosti tavenin ze zkušebních vzorků v čase stanovením objemového indexu toku taveniny (MVR). Měření bylo provedeno na výtlačném plastometru Ceast (viz obr. 3.7).



Obr. 3.7 Výtlačný plastometr Ceast

Postup měření byl v souladu s normou ČSN EN ISO 1133 [45]. Granulát, resp. drť výrobku byl umístěn do vyhřívaného válce plastometru, kde byl roztaven. Po předehřevu (240 s) byla tavenina působením pístu a závaží vytlačována z trysky po dobu pohybu pístu po předem stanovené délce měření (dráze pohybu pístu 25 mm). Na základě délky (dráhy) pohybu pístu, průřezu pístu a času potřebného k vytlačení taveniny plastu byl zjištěn objemový index toku taveniny, tedy množství vytlačené taveniny v cm^3 tryskou definovaných rozměrů za 10 minut. Měření probíhalo zcela automaticky na základě předvolených hodnot. Podmínky měření jsou uvedeny v tab. 3.19.

Tab. 3.19 Podmínky měření indexu toku taveniny

metoda:	MVR	
norma:	ČSN EN ISO 1133	
průměr trysky:	$2,095 \pm 0,005 \text{ mm}$	
délka trysky:	$6,35 \pm 0,10 \text{ mm}$	
průměr válce:	$9,550 \pm 0,025 \text{ mm}$	
způsob kondicionace:	dle ČSN ISO 291	
materiál testovaných vzorků:	PSM HL 103	PE Liten BB 29
zatížení pístu:	2,16 kg	10 kg
teplota válce:	190 °C	190 °C
čas předehřevu:	240 s	240 s

Střední hodnoty objemového indexu toku taveniny včetně směrodatných odchylek odečtených přímo ze zařízení jsou uvedeny v tab. 3.20 až tab. 3.21.

Tab. 3.20 Střední hodnoty MVR u PSM HL 103 v jednotlivých týdnech

PSM HL 103	
týden	MVR [cm ³ /10 min]
1.	1,46 ± 0,06
2.	1,55 ± 0,05
3.	1,69 ± 0,07
4.	1,81 ± 0,03
5.	1,16 ± 0,03
6.	1,54 ± 0,07
7.	1,17 ± 0,08
8.	1,34 ± 0,07

Tab. 3.21 Střední hodnoty MVR u PE Liten BB 29 v jednotlivých týdnech

PE Liten BB 29	
týden	MVR [cm ³ /10 min]
1.	4,46 ± 0,18
3.	4,38 ± 0,16
5.	4,44 ± 0,20
7.	4,23 ± 0,18

3.2.6 Stanovení teploty měknutí podle Vicata

Měření teploty měknutí podle Vicata na zkušebních vzorcích bylo provedeno na měřícím zařízení Vicat od firmy Ceast (viz obr. 3.8).



Obr. 3.8 Zařízení na měření teploty měknutí podle Vicata

Postup měření byl v souladu s normou ČSN EN ISO 306 [46]. Principem této metody je měření teploty, při které dojde k vniknutí ocelového hrotu do materiálu zkušebního vzorku, do hloubky 1 mm. Vzorky předepsaných rozměrů byly umístěny pod hrot zatížený závažím. Hrot i se vzorkem se uložil do zařízení, kde byl ponořen do temperačního média (silikonového oleje) a izolován od okolního prostředí. Počáteční teplota temperačního média byla 40 °C a pro ustálení teplot vzorků byly tyto ponechány 5 minut před začátkem testu při této teplotě. Následně mohl začít ohřev vzorků konstantní rychlostí dle normy. K tyčce, na které je připevněn hrot je přiložen úchylkoměr, který měřil hloubku vniknutí hrotu do tělesa. Konstrukce zařízení umožňovala provést test na třech vzorcích současně. Podmínky jednotlivých měření jsou uvedeny v tab. 3.22.

Tab. 3.22 Podmínky měření teploty měknutí dle Vicata

metoda:	Vicat
norma:	ČSN EN ISO 306
materiál testovaných vzorků:	PSM HL 103
	PE Liten BB 29
rozměry testovaných vzorků:	10 x 10 x 4 mm
způsob kondicionace:	23/50
zatížení hrotu:	1 kg
rychlost ohřevu:	120 °C / hod

Jednotlivé naměřené hodnoty teploty měknutí podle Vicata jsou uvedeny v tab. 3.23.

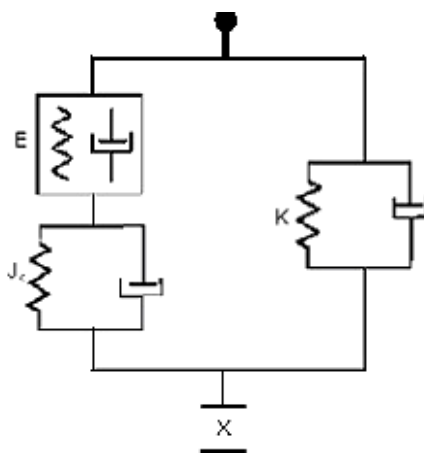
Tab. 3.23 Hodnoty teploty měknutí podle Vicata pro hodnocené materiály

	PSM HL 103	PE Liten BB 29
týden	teplota měknutí podle Vicata [°C]	teplota měknutí podle Vicata [°C]
1.	144,7 ± 0,8	117,1 ± 0,7
2.	145,4 ± 0,9	
3.	149,4 ± 0,7	122,2 ± 0,9
4.	149,0 ± 0,7	
5.	145,2 ± 0,6	117,7 ± 0,6
6.	144,1 ± 0,8	
7.	144,5 ± 0,8	120,0 ± 0,7
8.	147,3 ± 0,5	

3.2.7 DMA analýza

Jelikož vlastnosti polymerů jsou silně závislé na čase i teplotě je k tomu třeba přihlížet při navrhování součástí. Klasický Hookův zákon je u plastů použitelný jen pro velmi malé deformace, které byly vyvinuty ve velmi krátkém čase a při konstantní teplotě. K úplnému a správnému popsání deformačního chování polymerů je vhodné používat zkoušky s periodicky proměnným namáháním [47].

DMA je zkratka pro dynamicko mechanickou analýzu schopnou popsat mechanické chování polymerního materiálu v závislosti na čase. Viskoelastická odezva materiálu je rozdělována na 2 složky (reálnou a imaginární). Reálná složka charakterizuje elastický modul E' (vratná složka) a imaginární viskózní složku E'' (ztrátovou energii). Obě dvě složky jsou interpretovány pomocí DMA nezávisle [47] (viz obr. 3.9).



Obr. 3.9 mechanický model DMA [47] kde je:

- E ... komplexní modul v tahu
- G ... komplexní modul ve smyku
- Jc ... chyba způsobená konstrukcí přístroje
- K ... modul upínacího zařízení

Přístroj na měření DMA (viz obr. 3.10) se skládá z dvou čelistí, které jsou uchyceny na dvou vysoce přesných torzních pružinách. Do čelistí upnutý vzorek pak vytváří rezonanční systém. Vzorek je zatěžován momenty s opačným smyslem. Toto zařízení je uzavřeno v systému s možností regulace teploty. Při měření byla zvolena teplota 30 °C, v izotermickém teplotním režimu.

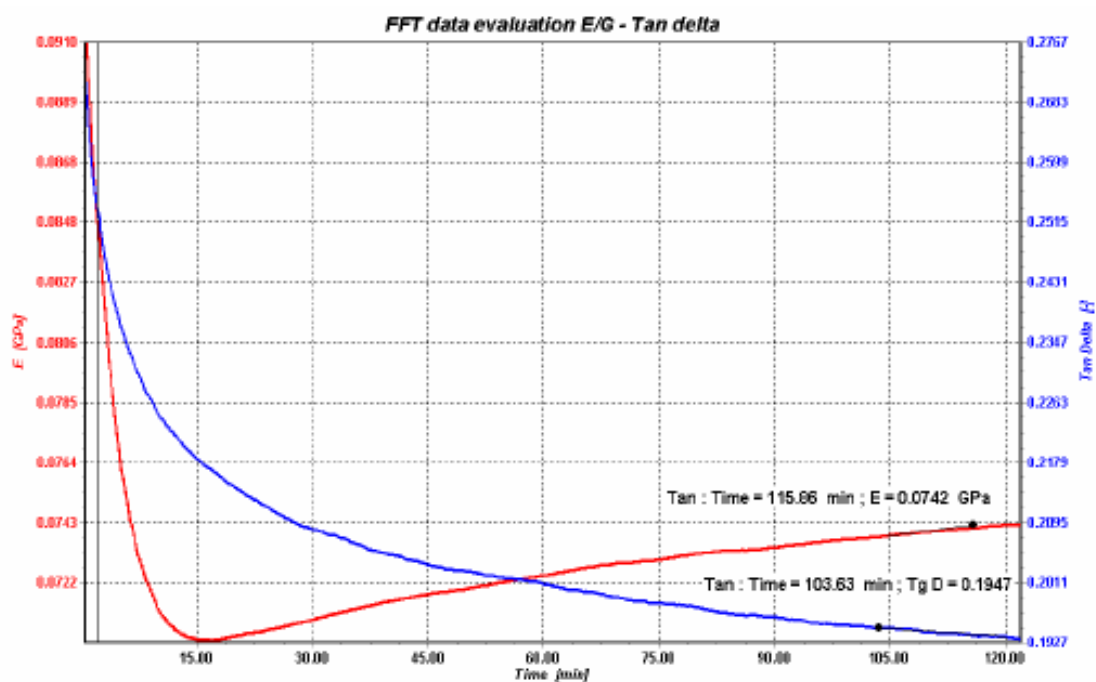


Obr. 3.10 Zařízení na měření DMA

Pomocí zařízení DMA byly zaznamenány křivky průběhů dynamických modulů pružnosti v tahu E_D a ztrátových činitelů $\tan \delta$ (zpoždění deformace za napětím), z nichž byly graficky stanoveny jejich průměrné hodnoty v konstantní oblasti (viz obr. 3.11). Podmínky jednotlivých měření jsou uvedeny v tab. 3.24 a výsledky analýzy v tab. 3.25 a tab. 3.26.

Tab. 3.24 Podmínky měření analýzy DMA

metoda:	DMA	
typ namáhání:	tah	
teplota při namáhání:	30 ° C	
doba namáhání:	120 min	
frekvence namáhání:	1 Hz	
způsob kondicionace:	dle ČSN ISO 291	
materiál testovaných vzorků:	PSM HL 103	PE Liten BB 29
rozměry zkušebních těles:	20 x 10 x 0,3 mm	20 x 4 x 0,3 mm



Obr. 3.11 Křivky z DMA analyzátoru: závislost velikosti E_D a $\text{tg } \delta$ na čase v průběhu měření

Tab. 3.25 Hodnoty naměřené DMA analýzou pro materiál PSM HL 103

PSM HL 103		
týden	E_D [GPa]	$\text{tg } \delta$ [-]
1.	0,074	0,198
2.	0,070	0,197
3.	0,080	0,194
4.	0,083	0,192
5.	0,088	0,189
6.	0,082	0,190
7.	0,074	0,195
8.	0,076	0,198

Tab. 3.26 Hodnoty naměřené DMA analýzou pro materiál PE Liten BB 29

PE Liten BB 29		
týden	E_D [GPa]	$\text{tg } \delta$ [-]
1.	0,1505	0,172
2.	0,1402	0,168
3.	0,1304	0,166
4.	0,1381	0,178

3.2.8 DSC analýza

Diferenční skenovací kalorimetrii (DSC) užíváme při stanovení teplot přechodů u polymerů (tání, skelný přechod, krystalizace), i jiných tepelných vlastností (viz obr. 3.11). Její podstata spočívá v tom, že při lineárním zahřívání vzorku, měříme rozdíl rychlosti ohřevu mezi vzorkem a referenční látkou, který je přímo úměrný množství tepelné energie nutné ke kompenzaci rozdílu teplot (k dosažení izotermních podmínek). Jako referenční látku používáme u DSC často prázdnou měřicí celu (nádobku, pánvičku apod.), protože je důležité, aby v měřeném teplotním rozsahu nedocházelo u referenčních vzorků k žádným zásadním změnám (přechod přes T_g atd.) [47].

Vzorky byly připraveny z výstřiků pomocí mikrotomu, poté přesně zváženy (hmotnost několik mg) a uzavřeny do hliníkové kapsle, která byla vložena do měřicí cely v zařízení DSC. S ohledem na přesnost výsledků měření byla místa odběru vzorku z výstřiků vždy shodná (střed průřezu výstřiků o rozměrech 80 x 10 x 4 mm), s přibližně stejnou hmotností (5 - 6 mg) a měřeny byly rovněž při stejné konstantní rychlosti ohřevu.



Obr. 3.12 Pracoviště DSC analýz kde

- a) vlastní DSC analyzátor
- b) PC na vyhodnocení DSC křivek
- c) váhy k určení hmotnosti vzorku
- d) přístroj k přípravě kapslí ze vzorků

Pro vyšší objektivnost měření bylo měření testovaných vzorků provedeno v inertoní atmosféře (dusíku), která zabraňuje oxidaci vzorku a také odvádí produkty vznikající při zahřívání vzorku. Oba tyto vlivy by nepříznivě

působily na přesnost měření. Rychlost ohřevu byla stanovena experimentálně tak, aby dané výsledky měly co nejvyšší vypovídající schopnost. V měřících celách je umístěný odporový teploměr a topný člen, který slouží jako primární teplotní kontrola systému. Sekundární teplotní kontrola systému měří teplotní rozdíl mezi vzorky a koriguje ho na nulový. Potřebné teplo (vyjádřené množstvím elektrické energie potřebné k ohřevu), které zajistí tyto podmínky je vyhodnocováno v závislosti na teplotě v podobě křivek. Z průběhu křivek jsou zřetelně vidět „peaky“ energie značící oblast tání a krystalizace (viz obr. 3.13), tyto křivky byly graficky vyhodnoceny pomocí software v počítači, přičemž extrémy těchto „peaků“ značily teplotu tání T_M (resp. teplotu krystalizace T_C), a velikost plochy pod křivkou „peaku“ znázorňovala velikost rozdílu entalpií při těchto změnách (modrá barva znázorňuje tání a žlutá krystalizaci). Pro možnost porovnání hodnot mezi sebou (v rámci jednotlivých týdnů) z nich pak byly dle rovnice 3.6 vypočteny jejich intenzivní ekvivalenty (změny měrné entalpie při tání resp. tuhnutí).

$$\Delta h = \frac{\Delta H}{m} \quad (3.6)$$

kde je:

Δh ... změna měrné entalpie [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$]

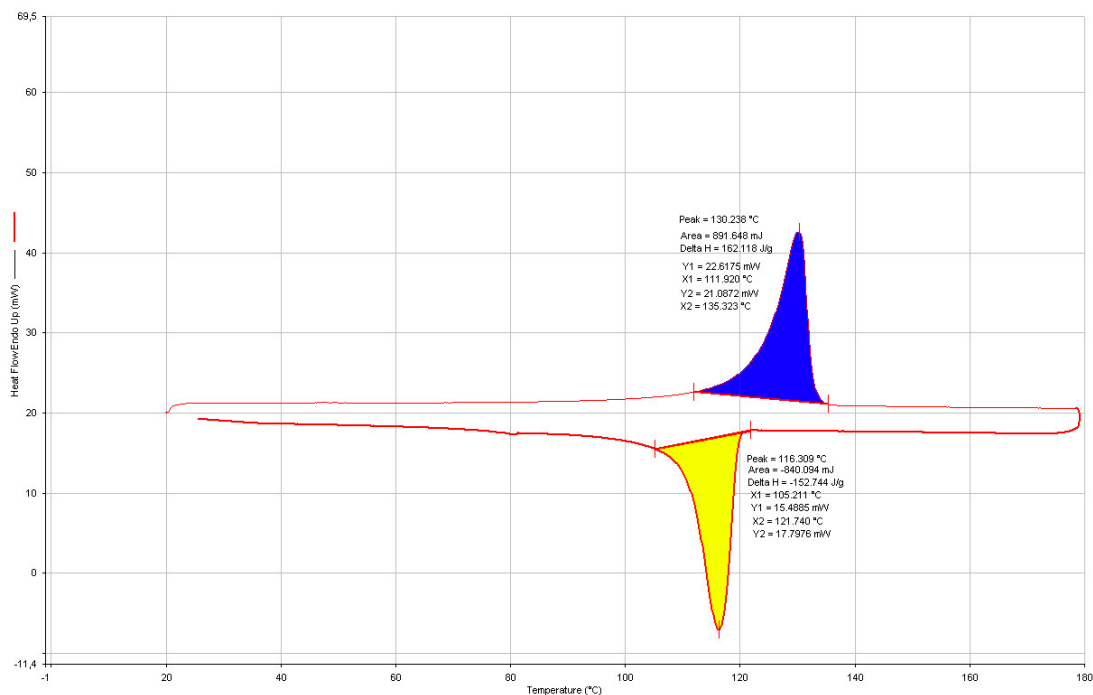
ΔH ... změna entalpie [J]

m ... hmotnost vzorku [kg]

Podmínky měření jsou uvedeny v tab. 3.27 a vyhodnocené veličiny v závislosti na době od výroby (v týdnech) jsou uvedeny v tab. 3.28 až tab. 3.29.

Tab. 3.27 Parametry měření analýzy DSC

metoda:	DSC
materiál testovaných vzorků:	PSM HL 103
	PE Liten BB 29
hmotnost testovaných vzorků:	5 – 6 mg
způsob kondicionace:	dle ISO 291
rychlost ohřevu / chlazení:	10 °C/min
max. dosažená teplota:	180 °C



Obr. 3.13 Grafické určení změny entalpie a teplot (tání a krystalizace) z DSC křivky (závislosti tepla potřebného k ohřevu vzorku na teplotě) pro materiál PE z 5.týdne měření (žlutá barva značí oblast krystalizace a modrá oblast tání)

Tab. 3.28 Hodnoty určené DSC analýzou pro materiál PSM HL 103

PSM HL 103				
týden	T_m [°C]	T_c [°C]	Δh_m [J.g ⁻¹]	Δh_c [J.g ⁻¹]
1.	161,5	113,2	19,9	-28,8
2.	162,5	117,4	22,4	-33,8
3.	162,1	112,6	23,6	-32,7
4.	161,5	113,3	19,9	-30,4
5.	161,2	112,3	22,6	-32,3
6.	161,5	112,5	17,5	-29,1
7.	161,9	112	21,0	-32,0
8.	162,3	111,2	19,7	-29,6

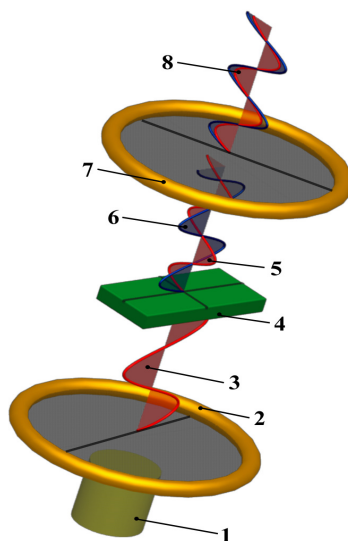
Tab. 3.29 Hodnoty naměřené DSC analýzou pro materiál PE Liten BB 29

PE Liten BB 29				
týden	T_m [°C]	T_c [°C]	Δh_m [J.g ⁻¹]	Δh_c [J.g ⁻¹]
1.	132,8	114,9	147,9	-162,2
2.	130,1	116,5	150,2	-158,2
3.	130,2	116,3	162,1	-152,7
4.	130,4	116,1	152,3	-153,4

3.2.8 Studium nadmolekulární struktury polarizačním mikroskopem

V rámci hodnocení vlastností polymerů v čase byla porovnávána i jejich nadmolekulární struktura. Jako vhodná metoda byla zvolena polarizační mikroskopie.

Polarizační mikroskopie umožňuje u sledovaných polymerních materiálů výrazné zvýšení kontrastu oproti klasické optické mikroskopii. Polarizované světlo je takové, které kmitá v jedné rovině, přičemž polarizace je docílena filtrem (polarizátorem). Při interakci tohoto světla s tzv. „dvojlomným“ objektem (krystaly aj.) dochází vlivem jeho optické anizotropie k rozdělení procházejícího paprsku a ke změně roviny kmitu jednoho z nich. Tento kmitá kolmo na první paprsek a při průchodu dalším polarizačním filtrem (analyzátozem) je opět složen s původním paprskem, kde však vznikne fázový posun projevující se jako výrazné zvýraznění kontur těchto objektů. Tzv. „jednolomné“ objekty (voda, olej aj.) nezpůsobí tuto změnu roviny kmitu a nejsou tedy analyzátozem zvýrazněny. Schéma polarizace uvnitř mikroskopu uvádí obr 3.14.



Obr. 3.14 Princip zobrazení mikrostruktury na polarizačním mikroskopu [48] kde:

- 1 – zdroj světla, 2 – polarizátor, 3 – polarizované světlo, 4 – vzorek,
- 5 – řádný paprsek, 6 – mimořádný paprsek, 7 – analyzátor,
- 8 – složené paprsky po interferenci

Zkušební vzorky byly připraveny na mikrotomu Leica RM 2265 (viz obr. 3.15), což je velmi přesné a ostré řezací zařízení se schopností připravit vzorky v řádově jednotkách mikrometrů (záleží na materiálu a ostrosti nože). V tomto případě byla po zohlednění možnosti prosvícení vzorků

mikroskopem a zároveň proveditelnosti řezu experimentálně stanovena tloušťka zkušebních vzorků 12 μm . Takto oddělené vzorky byly umístěny do kapky imerzního oleje (označení 518C, index lomu = 1,518 DIN 58 884) na podložním skle (76 x 26 x 1 mm – ISO 8037/1) a přeloženy krycím sklem (22 x 22mm).



Obr. 3.15 Mikrotom Leica RM 2265

Vlastní zkoumání nadmolekulární struktury probíhalo na polarizačním mikroskopu Leica DM 2500 P (viz obr 3.16), který je vybaven snímací kamerou, která zajišťuje snadné uložení obrázků do PC. Snímky byly pořizovány ve zvětšeních 4x, 10x, 20x a 50x.



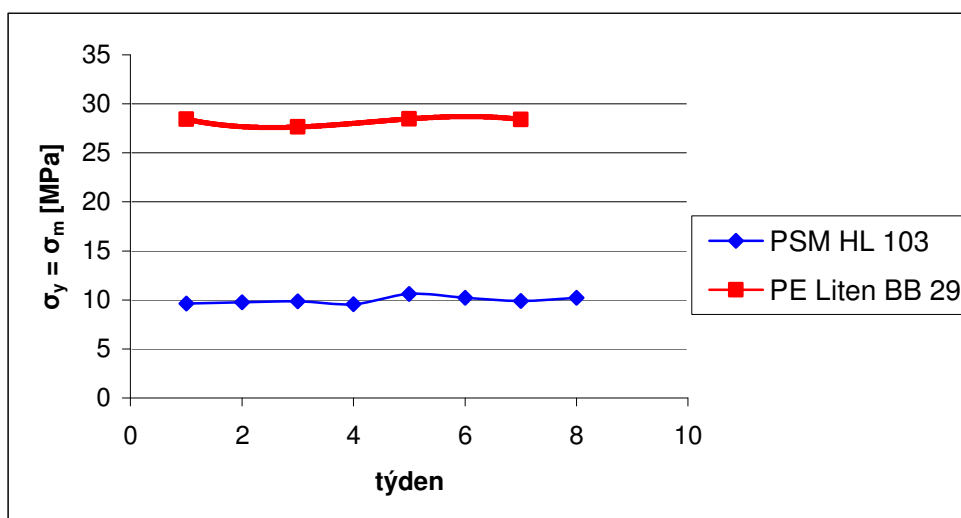
Obr. 3.16 mikroskopu Leica DM 2500 P

4. VYHODNOCENÍ A DISKUZE VÝSLEDKŮ

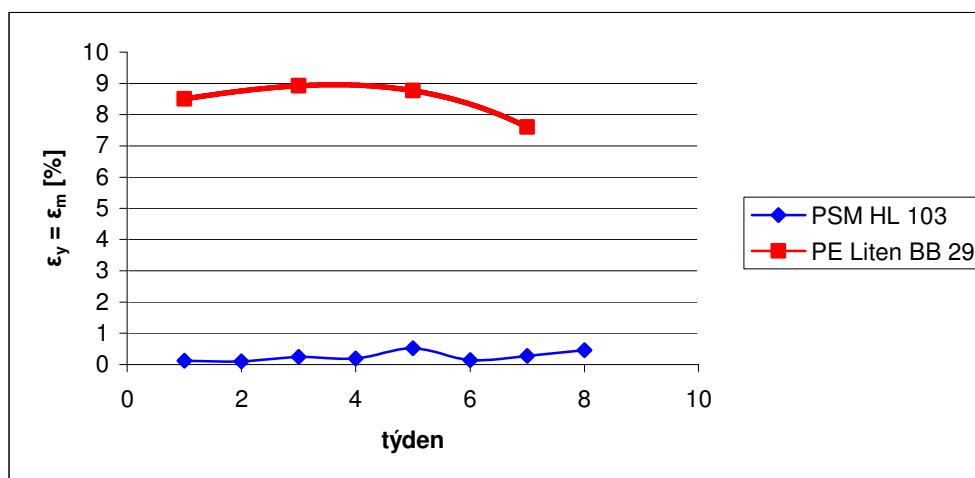
Na základě měření popsaných v experimentální části byly sestaveny grafické závislosti hodnocených vlastností na čase (od doby výroby zkušebních těles) přičemž v kapitolách 4.1 až 4.9 jsou popsány jejich dílčí výsledky.

4.1 Vyhodnocení tahových vlastností

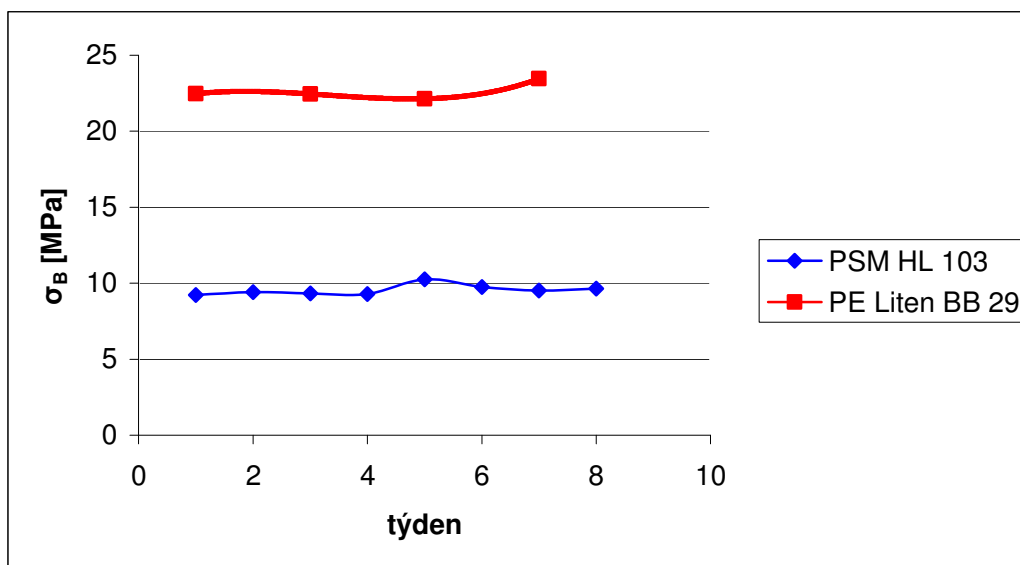
Z naměřených středních hodnot veličin tahových vlastností (viz tab. 3.6 až 3.7) byly sestaveny grafy jejich závislosti na čase (od doby výroby zkušebních těles) a tyto jsou uvedeny na obr. 4.1 až 4.3. Maximálního napětí v tahu bylo dosaženo na mezi kluzu, tudíž je mez pevnosti s mezí kluzu totožná.



Obr. 4.1 Porovnání mezí pevnosti v tahu (totožné s mezemi kluzu) u jednotlivých materiálů v čase



Obr. 4.2 Porovnání poměrných prodloužení na mezi pevnosti v tahu (totožné s poměrnými prodlouženími na mezi kluzu) u jednotlivých materiálů v čase



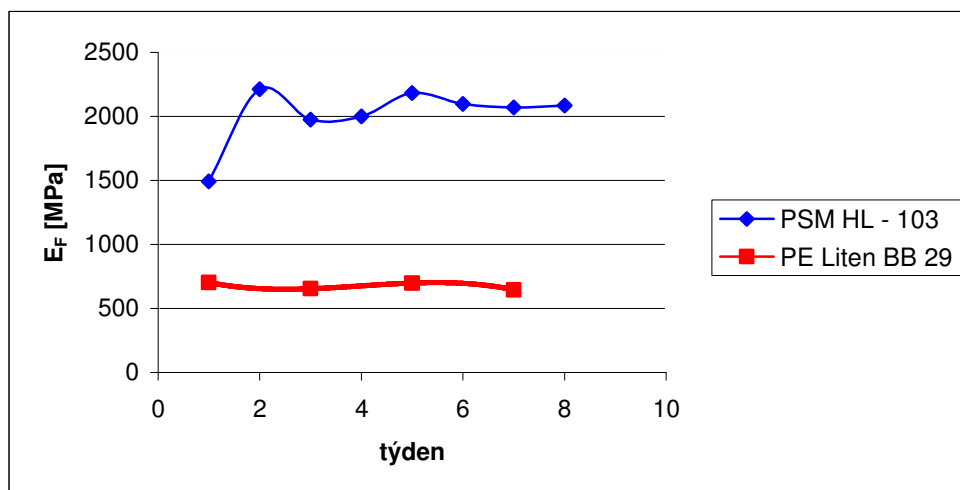
Obr. 4.3 Porovnání napětí v tahu při přetržení u jednotlivých materiálů v čase

Z grafických závislostí je zřejmé, že doba zkoušení neměla vliv ani na jednu hodnocenou tahovou veličinu obou materiálů. Materiál PE vykazoval výrazně vyšší hodnoty u všech hodnocených veličin tahových vlastností.

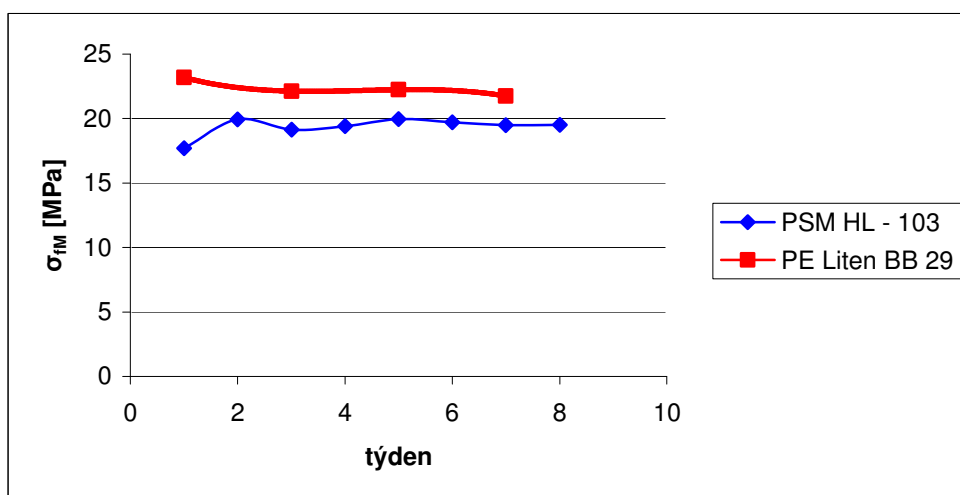
4.2 Vyhodnocení ohybových vlastností

Z naměřených a vypočtených středních hodnot veličin ohybových vlastností (viz tab. 3.9 až 3.10) byly sestaveny grafy jejich závislosti na čase (od doby výroby zkušebních těles) a tyto jsou uvedeny v obr. 4.4 až 4.5.

Z uvedených grafických závislostí je zřejmé, že materiál PE vykazoval po celou dobu měření ohybových vlastností vcelku stabilní hodnoty, zatímco naměřené hodnoty biopolymeru silně oscilovaly. Při měření v prvním týdnu byla střední hodnota modulu pružnosti v ohybu E_F o více jak 25% nižší, než střední hodnoty naměřené v dalších týdnech. Toto mohlo být způsobeno, tím, že materiál byl měřen krátce po výrobě zkušebních vzorků a mohly v něm ještě probíhat změny ve struktuře, které toto způsobily. Jinak oscilace hodnot v ostatních týdnech měření je u biopolymerů celkem běžná a v rámci celkové doby měření nepředstavuje změnu, která by mohla být způsobena biodegradací. Materiál PSM vykazuje přibližně třikrát vyšší hodnoty modulu pružnosti v ohybu, avšak pevnost v ohybu vykazuje materiál PE nepatrně vyšší.



Obr. 4.4 Porovnání modulů pružnosti v ohybu u jednotlivých materiálů v čase



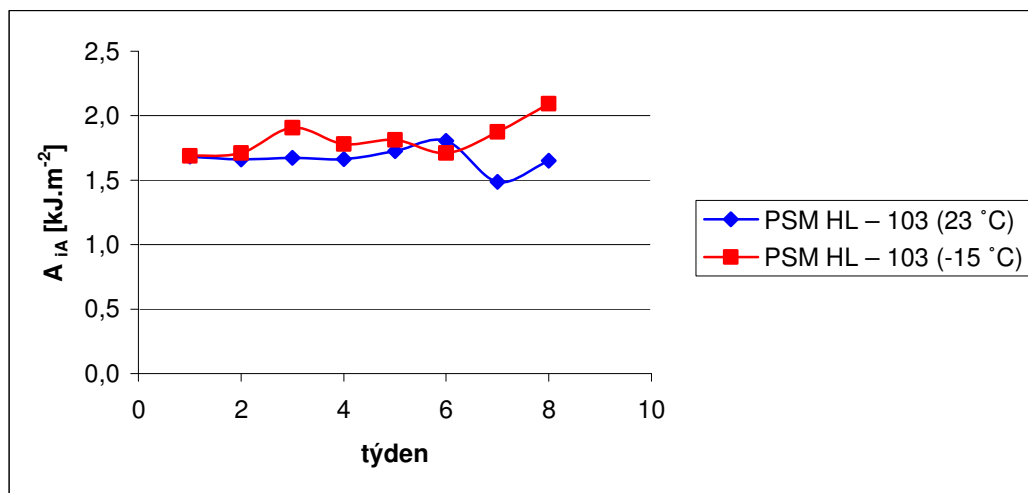
Obr. 4.5 Porovnání pevností v ohybu u jednotlivých materiálů v čase

4.3 Vyhodnocení rázových vlastností

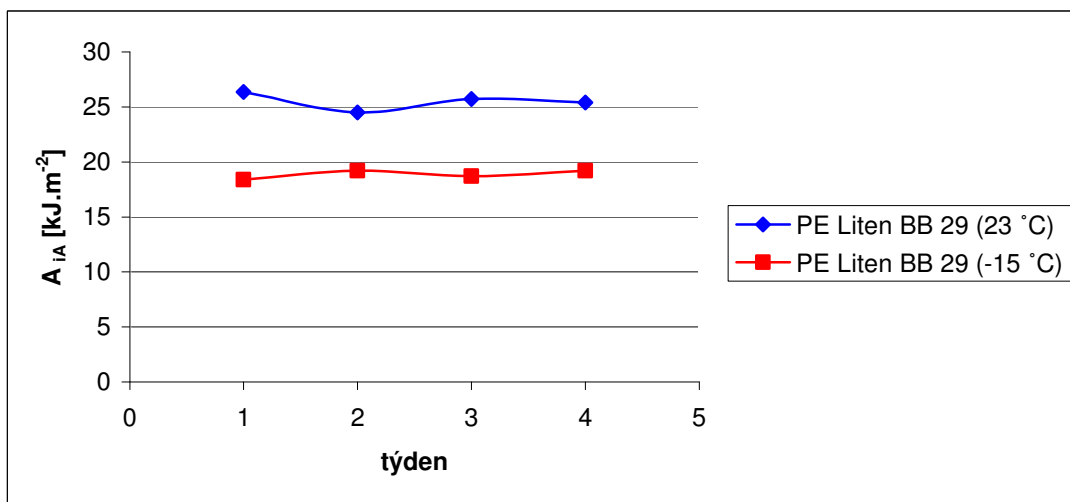
Z vypočtených středních hodnot vrubové houževnatosti Izod (viz tab. 3.12 až 3.15) byly sestaveny grafy jejich závislosti na čase (od doby výroby zkušebních těles) a tyto jsou uvedeny v obr. 4.6 až 4.7.

Z daných grafických závislostí vyplynulo, že rázové vlastnosti materiálu PE se v obou režimech kondicionace chovaly stabilně, přičemž při kondicionaci v prostředí se zápornými teplotami (-15/50) byly jeho hodnoty vrubové houževnatosti přibližně o 20% nižší, než u vzorků kondicionovaných v prostředí s kladnými teplotami (23/50). U vzorků z biopolymeru vykazují hodnoty vrubové houževnatosti nestabilitu a dá se říci, že u vzorků kondicionovaných v prostředí -15/50 dosahuje nepatrně vyšších hodnot, než u vzorků kondicionovaných v prostředí 23/50, ale celková změna vrubové

houževnatosti, která by mohla být způsobena biodegradací nebyla pozorována. Houževnatost vzorků z PE dosahovala mnohem vyšších hodnot (ca 25x), než u vzorků z materiálu PSM.



Obr. 4.6 Porovnání vrubové houževnatosti Izod u materiálu PSM HL 103 při různých způsobech kondicionace v čase



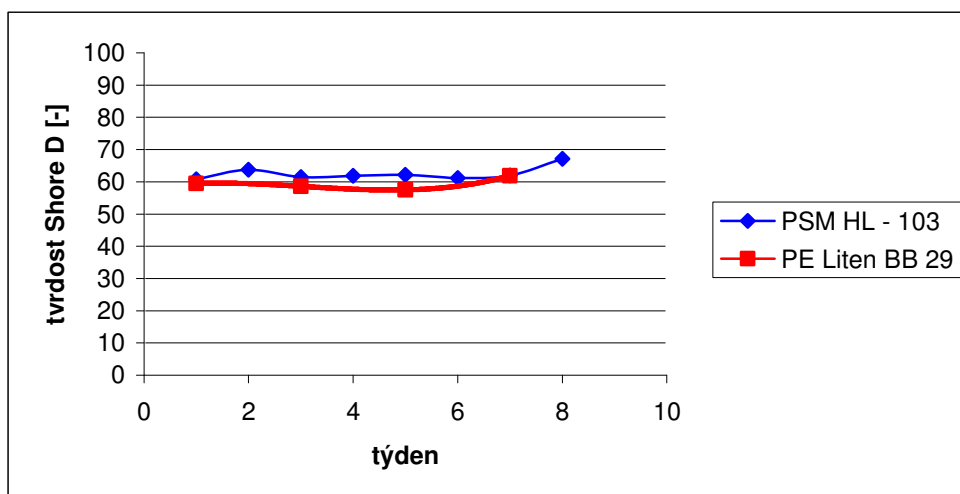
Obr. 4.7 Porovnání vrubové houževnatosti Izod u materiálu PE Liten BB 29 při různých způsobech kondicionace v čase

4.4 Vyhodnocení tvrdosti

Z naměřených středních hodnot tvrdosti Shore D (viz tab. 3.17 až 3.18) byly sestrojeny grafy jejich závislosti na čase (od doby výroby zkušebních těles) a tyto jsou uvedeny na obr. 4.8.

Naměřená tvrdost metodou Shore D se u obou materiálů pohybovala v toleranci a v dlouhodobějším ohledu nebyla zaznamenána tendence

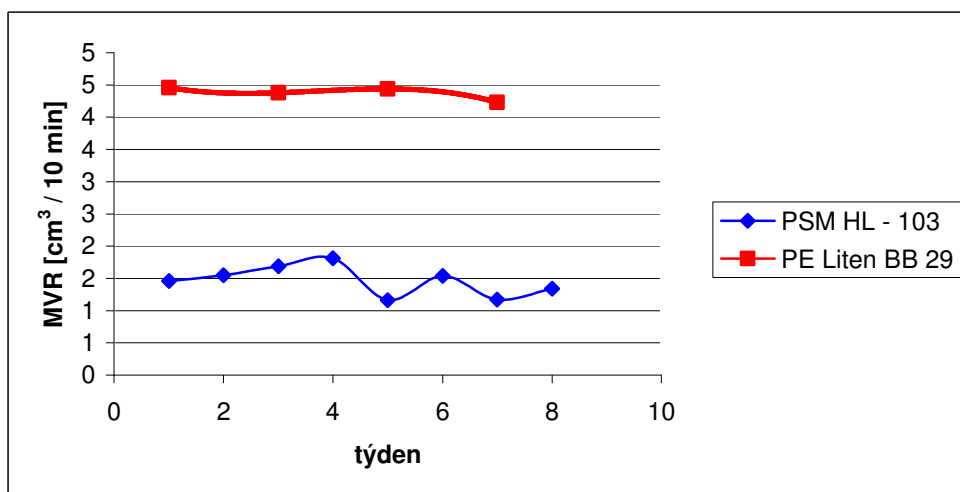
ke změnám. Hodnoty tvrdosti Shore D byly obou materiálů velmi podobné, ale materiál PSM vykazoval nepatrně vyšší hodnoty.



Obr. 4.8 Porovnání tvrdosti Shore D u jednotlivých materiálů v čase

4.5 Vyhodnocení reologických (tokových) vlastností

Z naměřených středních hodnot indexu toku taveniny MVR (viz tab. 3.20 až 3.21) byly sestrojeny grafy jejich závislosti na čase (od doby výroby zkušebních těles) a tyto jsou uvedeny v obr. 4.9.



Obr. 4.9 Porovnání indexu toku taveniny (MVR) u jednotlivých materiálů v čase

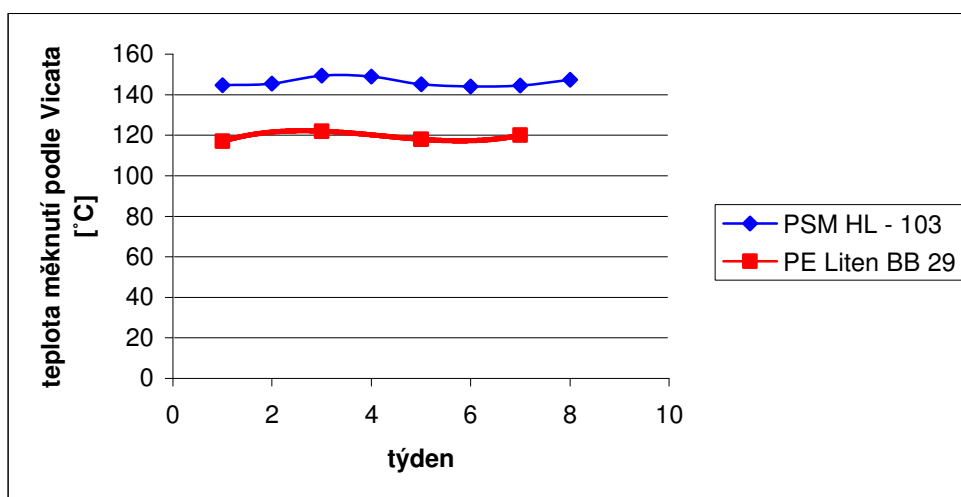
Stejně jako v předchozích případech, hodnoty objemového indexu toku taveniny PE se jevíly stabilně po celou dobu měření, zatímco hodnoty u PSM byly v čase nestálé avšak beze změn (v dlouhodobém ohledu), které by napovídaly biodegradaci. Porovnávat konkrétní naměřené hodnoty indexu toku taveniny (MVR) biopolymeru s hodnotami naměřenými u PE by nebylo

objektivní, neboť oba materiály byly měřeny s jiným zatížením, proto slouží daný graf pouze jako porovnání změn hodnot (MVR) v čase u jednotlivých materiálů.

4.6 Vyhodnocení teploty měknutí podle Vicata

Z naměřených středních hodnot teplot měknutí podle Vicata (viz tab. 3.23) byly sestrojeny grafy jejich závislosti na čase (od doby výroby zkušebních těles) pro oba zkoušené materiály a jsou uvedeny v obr. 4.10.

Naměřené hodnoty teplot měknutí podle Vicata se po celou dobu měření příliš nelišily. Biopolymerní materiál vykazoval vyšší hodnoty teploty měknutí podle Vicata oproti konvenčnímu materiálu.

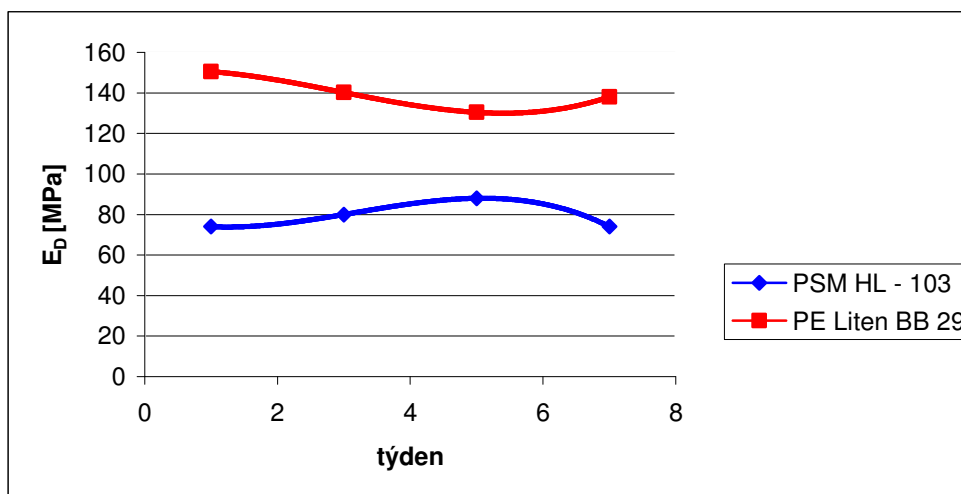


Obr. 4.10 Porovnání teplot měknutí podle Vicata u jednotlivých materiálů v čase

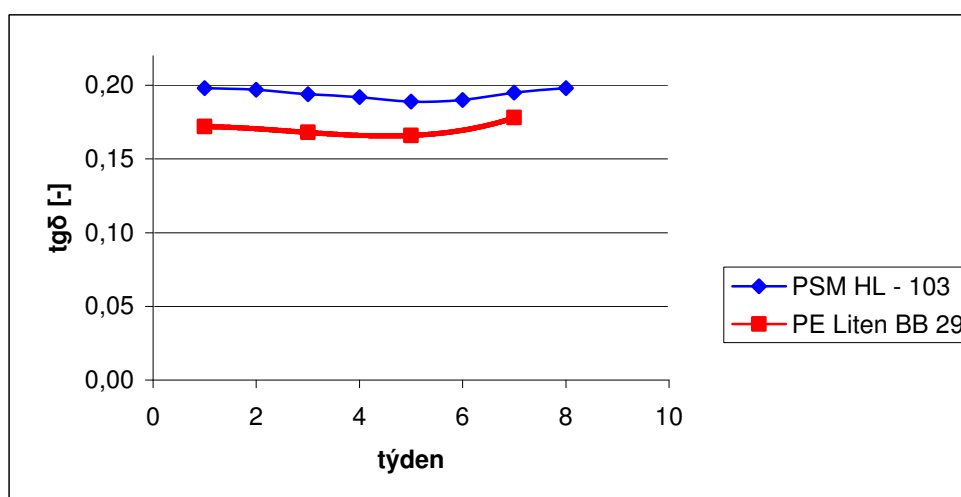
4.8 Vyhodnocení DMA

Průměrné hodnoty modulu pružnosti v tahu E_D a ztrátového činitele $tg\delta$ byly určeny graficky z úseků křivek DMA s konstantním průběhem těchto veličin. Tyto jsou pak zaneseny v tabulkách tab. 3.25 až 3.26, z nichž byly sestrojeny grafy jejich závislosti na čase (od doby výroby zkušebních těles) pro oba zkoušené materiály a jsou uvedeny v obr. 4.12 až 4.13.

Tyto grafické závislosti rovněž nenaznačují změnu hodnot jistým směrem, nýbrž oscilují v určitých mezích. Hodnoty E_D byly vyšší u PE oproti PSM, zatímco u hodnot $tg\delta$ tomu bylo naopak.



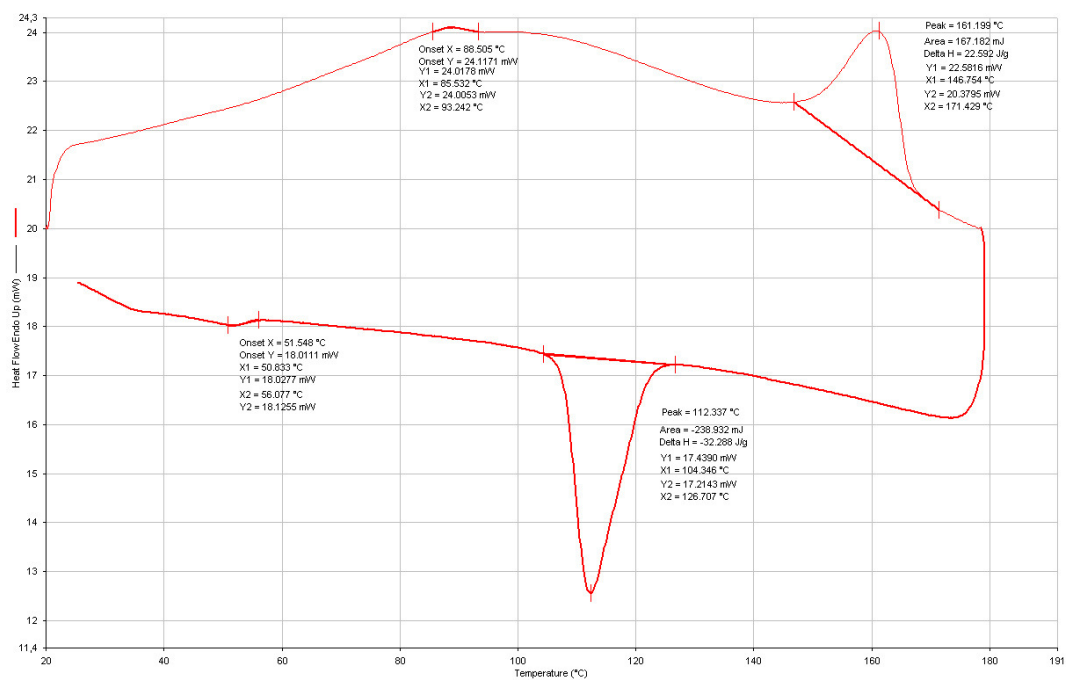
Obr. 4.12 Porovnání středních hodnot E_D u jednotlivých materiálů v čase



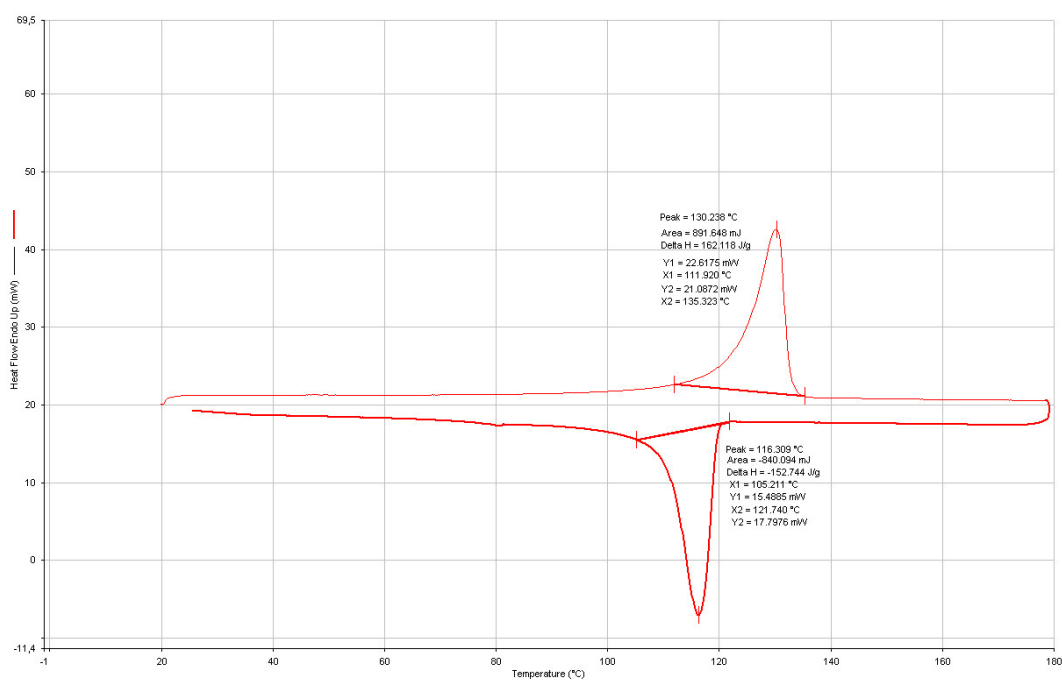
Obr. 4.13 Porovnání středních hodnot $tg\delta$ u jednotlivých materiálů v čase

4.9 Vyhodnocení DSC

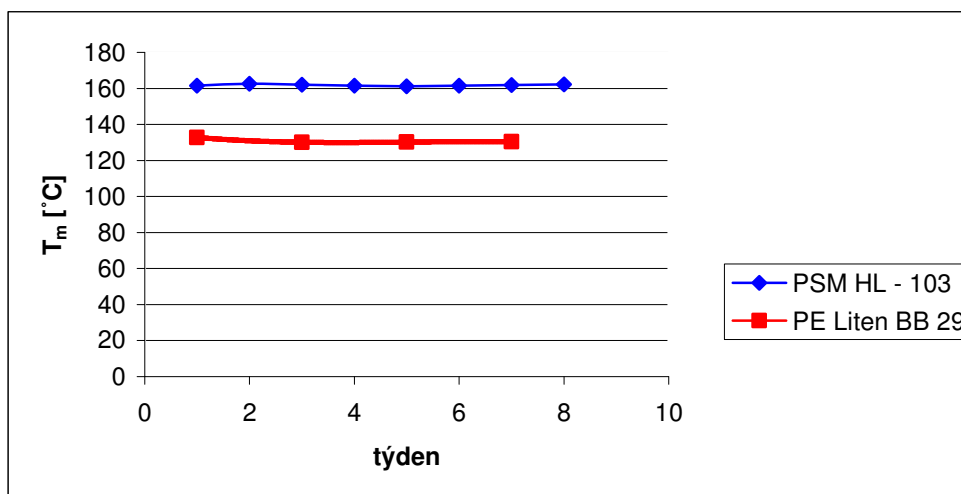
Hodnoty teplot a rozdílů měrných entalpií tání a krystalizace byly určeny z DSC křivek (viz obr. 4.14 až 4.15). Tyto hodnoty jsou pak zaneseny v tabulkách tab. 3.28 až 3.29, z nichž byly sestrojeny grafy jejich závislosti na čase (od doby výroby zkušebních těles) pro oba zkoušené materiály a jsou uvedeny v obr. 4.16 až 4.19.



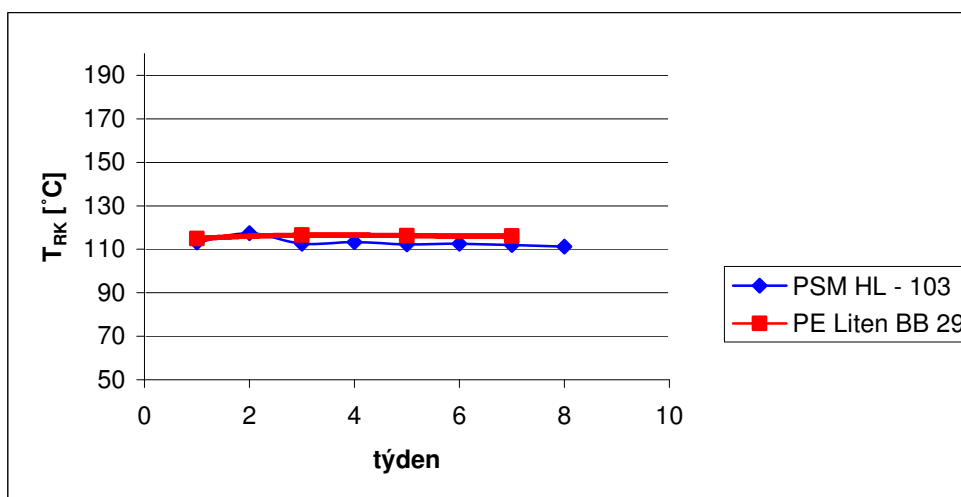
Obr. 4.14 DSC křivka (závislost tepla potřebného k ohřevu vzorku v závislosti na teplotě) pro materiál PSM z 5.týdne měření



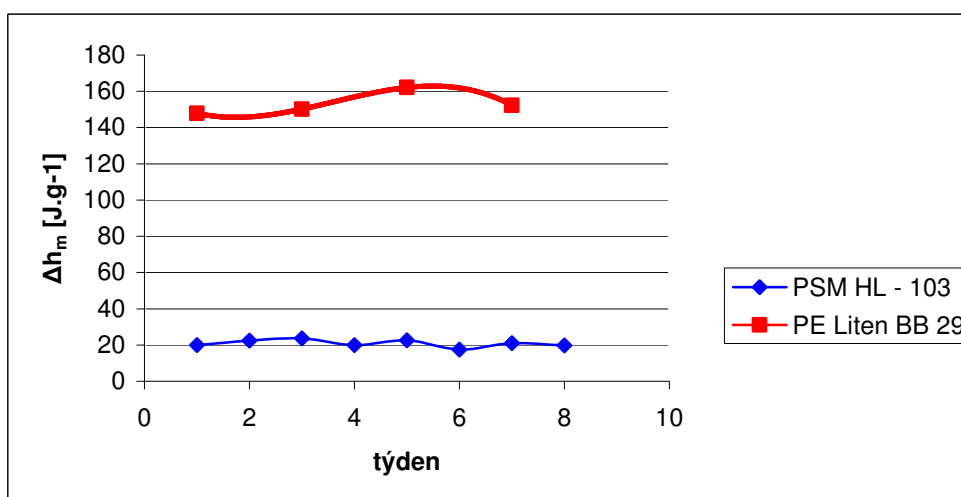
Obr. 4.15 DSC křivka (závislost tepla potřebného k ohřevu vzorku v závislosti na teplotě) pro materiál PE z 5.týdne měření



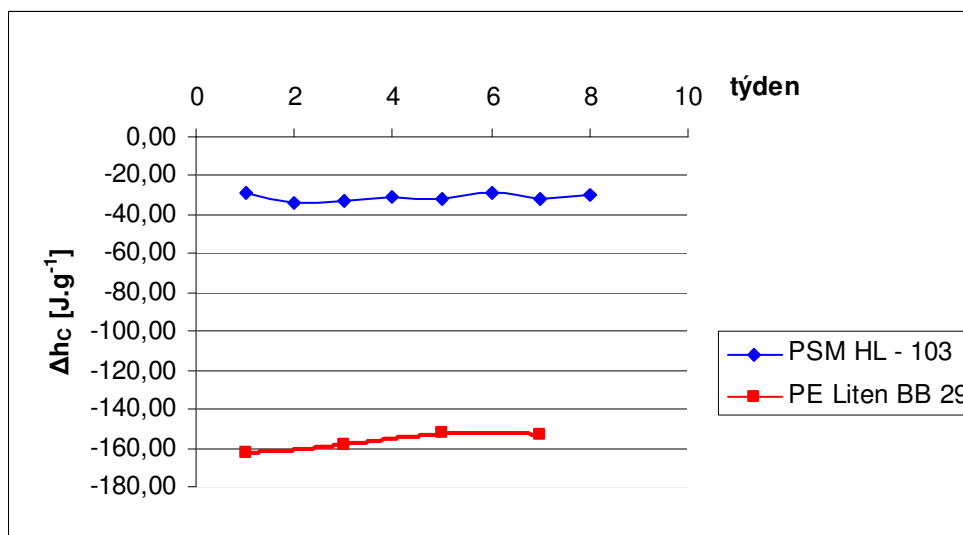
Obr. 4.16 Porovnání teplot tání u jednotlivých materiálů v čase



Obr. 4.17 Porovnání teplot krystalizace u jednotlivých materiálů v čase



Obr. 4.18 Porovnání rozdílů měrných entalpií tání u jednotlivých materiálů v čase

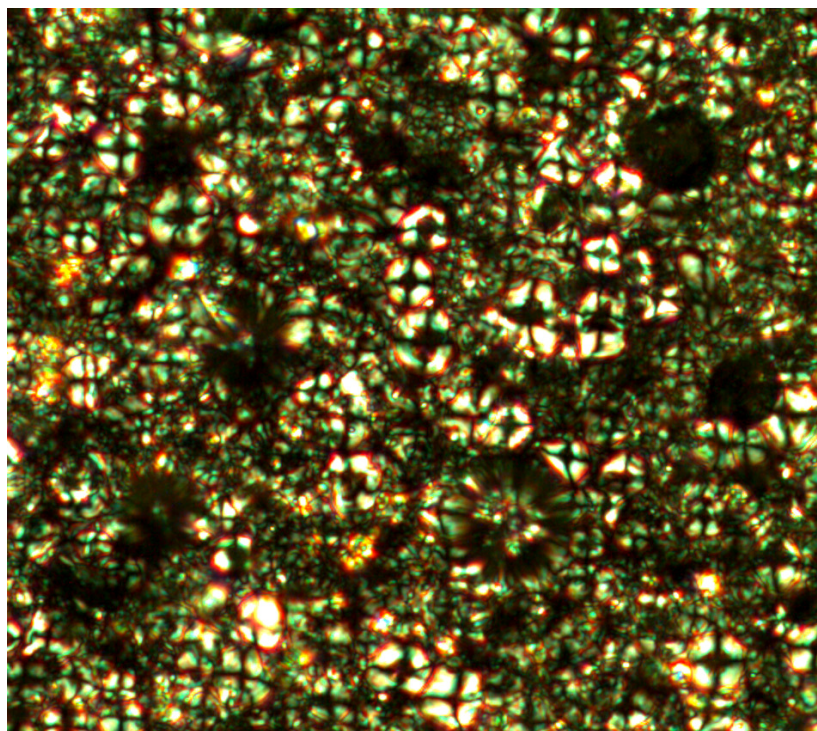


Obr. 4.19 Porovnání rozdílů měrných entalpií tání u jednotlivých materiálů v čase

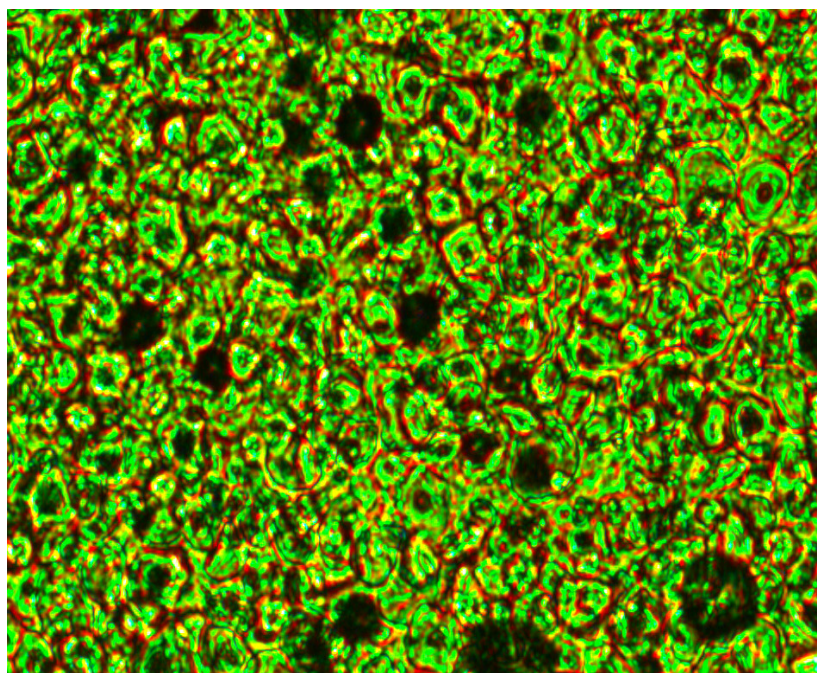
Z uvedených grafických závislostí je jasné vidět, že hodnoty veškerých veličin určených metodou DSC (teploty tání a krystalizace, rozdíly měrných entalpií tání a krystalizace) se po celou dobu měření prakticky neměnily. Materiál PSM tedy nejevil známky biodegradace. Z DSC křivek bylo rovněž zřetelné, že kolem teploty 90 °C vykazoval materiál PSM v některých týdnech měření též mírný špičkový nárůst energie, ale ten svojí velikostí a nestálou přítomností nemohl představovat teplotu skelného přechodu, ale spíše vypařování vlhkosti z materiálu. Rovněž při ochlazování byla přítomna náhlá změna (výkyv) energie (kolem 50 °C), ale svojí velikostí byla zcela nepatrná a pravděpodobně byla způsobena některou příměsí. Lze tedy předpokládat, že teplota skelného přechodu T_g u materiálu PSM leží pod hodnotou 20 °C, na které začínal ohřev při DSC analýze. Teplota tání se u materiálu PSM pohybovala na vyšší úrovni, než u materiálu PE, zatímco teploty krystalizace byly u obou materiálů takřka shodné. Hodnoty změny měrných entalpií při tání a krystalizaci byly ca 5x vyšší u PE oproti PSM.

4.9 Vyhodnocení polarizační mikroskopie

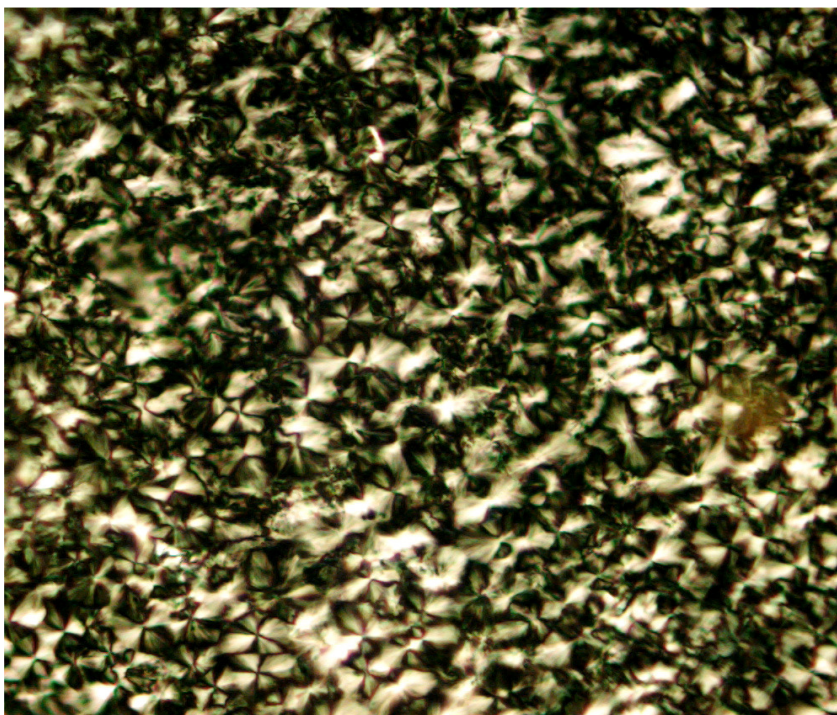
Ze snímků polarizační mikroskopie (viz obr. 4.20 až 4.21) je zřetelné, že sférolitická struktura je u snímku z 8. týdne daleko hůře rozlišitelná, než u snímku z 2. týdne, může to být náznak degradace struktury. Naproti tomu vzorky z PE nejevily žádnou zřetelnou změnu (viz obr. 4.22).



Obr. 4.20 Snímek biopolymeru z 2. týdne měření, zvětšení 20x



Obr. 4.21 Snímek biopolymeru z 8. týdne měření, zvětšení 20x



Obr. 4.22 Struktura PE Liten BB 29 zvětšení 20x

5. ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo charakterizovat biopolymery a naznačit jejich možné využití v praxi. Na zkušebních tělesech vyrobených z materiálu PSM HL 103 byly hodnoceny jejich vlastnosti v souvislosti s biodegradací po dobu 2 měsíců a srovnávány s klasickým polyethylenem v biologicky neagresivním prostředí s kondicionací dle ČSN ISO 291.

Na základě experimentálních měření bylo zjištěno, že hodnoty všech sledovaných veličin (tahové, ohybové, rázové a tokové vlastnosti, tvrdost, teplota měknutí podle Vicata a výsledky z termických analýz) se u biopolymerního materiálu PSM HL 103 v daném časovém intervalu neměnily v takové míře, aby to mohlo být způsobeno biodegradací. Pouze u sledování nadmolekulární struktury biopolymeru pomocí polarizační mikroskopie bylo pozorováno, že ke konci hodnoceného období byly jeho sférolity méně zřetelné a rozlišitelné, než na začátku tohoto období. Toto mohlo být způsobeno přeuspořádáním makromolekul v daném materiálu způsobené biodegradací. Hodnocené vlastnosti byly v porovnání s materiálem PE Liten BB 29 velice srovnatelné, s výjimkou tahových vlastností, kde vykazoval PE ve všech ukazatelích vyšší hodnoty.

Z uvedeného vyplývá, že v krátkodobém hledisku (po dobu 2 měsíců) lze materiál PSM HL 103 přes svoji nízkou cenu, která je přibližně 2x nižší než ostatní biopolymery (do 1€/kg) [4] bez problémů používat na jednorázové plastové výrobky. Zejména vhodné jsou v obalové technice potravinářského průmyslu, kde se výrazně vyšší životnost těchto materiálů z důvodu rychlé zkázy potravin zpravidla nevyžaduje. Pro vyšší objektivnost dosažených výsledků je však nutné tento materiál dále zkoumat v dlouhodobějších měřících, jak ve standardním, tak i v agresivnějším prostředí a tím získat širší přehled o možnostech jeho aplikace.

Obecně jsou biopolymery pro některá odvětví zajímavou alternativou ke konvenčním plastům umožňující v celkovém měřítku menší produkci špatně rozložitelných odpadů, případně snížení spotřeby ropy. Vzhledem ke skutečností jako je vyšší cena, nižší životnost, surovinová konkurence s potravinářským průmyslem aj. je třeba jejich aplikaci vždy uvážit a velmi citlivě je nasazovat zejména tam, kde je to ve všech ukazatelích výhodné a účelné.

6. SEZNAM LITERATURY

- [1] KREBS, J.: *Teorie zpracování nekovových materiálů*. Liberec : TU v Liberci, 2001. 250 s. ISBN 80-7083-449-8.
- [2] CLAUS, J.: *Wirtschaftsdaten und Grafiken zu Kunststoffen Stand 07.10.2004 Arbeitsausschuss Statistik und Marktforschung*. PlasticsEurope Deutschland (<http://www.vke.de>)
- [3] PLAMÍNKOVÁ, J.; *Martin Bursík: Ekologická daňová reforma sníží náklady práce*. (<http://www.tzb-info.cz>) (únor 2008)
- [4] <http://www.psm-hk.com> (únor 2008)
- [5] CRANK, M.; PATEL, M.; MARSCHEIDER-WEIDEMANN, F., aj.: *Techno-economic Feasibility of Large-scale Production of Bio-based Polymers in Europe*. Seville (E):Joint Research Centre (DG JRC) Institute for Prospective Technological Studies, 2005. 256 s. ISBN: 92-79-01230-4
- [6] KNÁPEK, J.; VAŠÍČEK, J.: *Ekonomika obnovitelných zdrojů*. (<http://www.ekowatt.cz>) (únor 2008)
- [7] kolektiv autorů (PlasticsEurope Deutschland): *Verpacken in Kunststoff*. Frankfurt : Druck und Verlagshaus Zarbock, 2005. 28 s. (<http://www.vke.de>)
- [8] <http://www.mcdonalds.at/> (únor 2008)
- [9] <http://packagingdigest.com> (únor 2008)
- [10] <http://braskem.com> (únor 2008)
- [11] <http://www.european-bioplastics.org/> (únor 2008)
- [12] LÖRCKS, J.: *Biologisch Abbaubare Werkstoffe*. Gülzow (D): Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe. 2003. 42 s.
- [13] <http://cs.wikipedia.org> (únor 2008)
- [14] ČSN EN 13432 (770153). *Obaly - Požadavky na obaly využitelné ke kompostování a biodegradaci*. Praha: ČNI Praha, 2001. 24 s.
- [15] <http://www.vincotte.com> (únor 2008)
- [16] <http://www.inovace.cz> (březen 2008)
- [17] LEŠINSKÝ, D.: *Dizertační práce – Enviromentálne degradovateľné plasty v odpadovom hospodárstve*. Zvolen(SK): 2003. 49 s.

- [18] <http://www.basf.com> (březen 2008)
- [19] <http://www.infovek.sk> (březen 2008)
- [20] <http://www.novamont.com> (březen 2008)
- [21] <http://www.goodyear.com> (březen 2008)
- [22] <http://www.uni-dortmund.de> (únor 2008)
- [23] WOOL, R; SUN, X.: *Bio – based polymers and composites. San Diego (USA): Elsevier Academic Press.* 2005. 620s. ISBN - 13:978-0-12-763952-9
- [24] <http://www.petrecycling.cz> (únor 2008)
- [25] <http://www.treehugger.com> (březen 2008)
- [26] LAPČÍK, L.; RAAB, M.: *Nauka o materiálech II.* Zlín : UTB ve Zlíně, 2000. 115 s. ISBN 80-238-6527-7.
- [27] <http://www.metabolix.com> (březen 2008)
- [28] <http://www.greencarcongress.com> (březen 2008)
- [29] <http://www.dupont.com> (březen 2008)
- [30] <http://www.dunkl.at> (březen 2008)
- [31] MLEZIVA, J.; ŠŇUPÁREK, J.: *Polymery. Výroba, struktura, vlastnosti a použití.* Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7
- [32] HÄNSCH, K.: *European Parliament and Council Directive 94/62/EEC of 20 December 1994 on packaging and packaging waste.* 24s. Brussel
- [33] <http://www.jergym.cz> (březen 2008)
- [34] <http://www.kern-gmbh.de/> (únor 2008)
- [35] <http://www.vuanch.cz> (květen 2005)
- [36] KREBS, J. - SOVA, A. a kol.: *Termoplasty v praxi.* Praha: Verlag Dashöfer, 1999-2004
- [37] <http://www.kanushop.at> (duben 2008)
- [38] ČSN EN ISO 291 (640204). *Plasty - Standardní prostředí pro kondicionování a zkoušení.* Praha: ČNI Praha, 2006. 12 s.

- [39] <http://www.unipetrol.cz> (únor 2008)
- [40] ČSN ISO 2602 (010231). *Statistická interpretace výsledků zkoušek*. Praha: ČNI Praha, 1993. 12 s.
- [41] ČSN EN ISO 527-1,2 (640604). *Plasty - Stanovení tahových vlastností*. Praha: ČNI Praha, 1997. 16 s.
- [42] ČSN EN ISO 178 (640607). *Plasty - Stanovení ohybových vlastností*. Praha: ČNI Praha, 2003. 20 s.
- [43] ČSN EN ISO 180 (640616). *Plasty - Stanovení rázové houževnatosti metodou Izod*. Praha: ČNI Praha, 2001. 16 s.
- [44] ČSN EN ISO 868 (640624). *Plasty a ebonit - Stanovení tvrdosti vtlačováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore)*. Praha: ČNI Praha, 2003. 16 s.
- [45] ČSN EN ISO 1133 (640861). *Plasty - Stanovení hmotnostního (MFR) a objemového (MVR) indexu toku taveniny termoplastů*. Praha: ČNI Praha, 2006. 20 s.
- [46] ČSN EN ISO 306 (640521). *Plasty - Termoplasty - Stanovení teploty měknutí dle Vicata (VST)*. Praha: ČNI Praha, 2005. 12 s.
- [47] <http://www.ft.tul.cz> (únor 2008)
- [48] BOBEK, J.: *Diplomová práce – Aplikace tepelné trubice ve fázi chlazení procesu vstřikování polypropylenu* Liberec: TUL. 2007. 75 s.

Prohlášení

Byl(a) jsem seznámen(a) s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval(a) samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum 23.5.2008

Podpis

Declaration

I have been notified of the fact that Copyright Act No. 121/2000 Coll. applies to my thesis in full, in particular Section 60, School Work.

I am fully aware that the Technical University of Liberec is not interfering in my copyright by using my thesis for the internal purposes of TUL.

If I use my thesis or grant a licence for its use, I am aware of the fact that I must inform TUL of this fact; in this case TUL has the right to seek that I pay the expenses invested in the creation of my thesis to the full amount.

I compiled the thesis on my own with the use of the acknowledged sources and on the basis of

consultation with the head of the thesis and a consultant.

Date 23.5. 2008

Signature